

Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung im Schwere-Fermionen-System CeCu_2Si_2

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Julia Arndt

geboren am 05.09.1980 in Merseburg

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

und

Fachrichtung Physik

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

Technische Universität Dresden

2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Loewenhaupt
2. Gutachter: Prof. Dr. Frank Steglich

Eingereicht am 4. Dezember 2009

Verteidigt am 10. März 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie der Schwere-Fermionen-Supraleitung	3
2.1	Schwere Fermionen	3
2.1.1	Landau-Fermi-Flüssigkeitstheorie	4
2.1.2	Einzelionen-Kondo-Effekt	4
2.1.3	Kondo-Gitter	5
2.2	Phasenübergänge in Schwere-Fermionen-Systemen	7
2.2.1	Kontinuierliche Phasenübergänge	7
2.2.2	Quantenphasenübergänge	7
2.2.3	Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten	9
2.3	Supraleitung in Schwere-Fermionen-Systemen	12
2.3.1	BCS-Theorie	12
2.3.2	Unkonventionelle Supraleitung	14
2.3.3	Schwere-Fermionen-Supraleitung	15
3	Messmethoden und ihre experimentelle Umsetzung	19
3.1	Spezifische Wärme	19
3.1.1	Theorie	19
3.1.2	Experiment	24
3.2	Wechselfeldsuszeptibilität	30
3.3	Neutronenstreuung	31
3.3.1	Theorie	31
3.3.2	Experiment	34
4	Das System CeCu_2Si_2 - ein Überblick	37
4.1	Die Grundzustände von CeCu_2Si_2 -Einkristallen	38
4.2	$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ - Substitution von Si durch Ge	43
4.3	Offene Fragen	45
5	CeCu_2Si_2 des A-Typs und CeCu_2Si_2 des A/S-Typs	47
5.1	Spezifische Wärme	47
5.1.1	CeCu_2Si_2 des A-Typs	47
5.1.2	CeCu_2Si_2 des A/S-Typs	51
5.2	Neutronenspin-echo-Experimente	59
5.3	Zusammenfassung und Phasendiagramme	62

6	CeCu₂Si₂ des S-Typs	67
6.1	Spezifische Wärme	67
6.2	Inelastische Neutronenstreuung	75
6.2.1	Die Spinanregungslücke	75
6.2.2	Spinfluktuationen am QKP	79
6.2.3	Dispersion der Paramagnonen	85
6.2.4	Vergleich mit anderen Schwere-Fermionen-Supraleitern und Diskussion	89
6.3	Zusammenfassung und Phasendiagramm	91
7	CeCu₂(Si_{0.98}Ge_{0.02})₂ und CeCu₂(Si_{0.9}Ge_{0.1})₂	95
7.1	CeCu ₂ (Si _{0.98} Ge _{0.02}) ₂	95
7.1.1	Spezifische Wärme	95
7.1.2	Elastische Neutronenstreuung und Wechselfeldsuszeptibilität	101
7.2	CeCu ₂ (Si _{0.9} Ge _{0.1}) ₂	106
7.2.1	Spezifische Wärme	106
7.2.2	Wechselfeldsuszeptibilität	110
7.2.3	Elastische Neutronenstreuung	113
7.3	Diskussion	116
7.4	Zusammenfassung und Phasendiagramme	118
8	CeCu₂Si₂ und CeCu₂(Si_{1-x}Ge_x)₂: Vergleich	123
9	Zusammenfassung	129
Anhang A	Aufstellung der Phasenübergangstemperaturen	133
A.1	CeCu ₂ Si ₂ des A-Typs	133
A.2	CeCu ₂ Si ₂ des A/S-Typs	134
A.3	CeCu ₂ Si ₂ des S-Typs	134
A.4	CeCu ₂ (Si _{0.98} Ge _{0.02}) ₂	135
A.5	CeCu ₂ (Si _{0.9} Ge _{0.1}) ₂	135
Anhang B	γ_n bei T_c und T_N	137
	Literaturverzeichnis	139
	Danksagung	151

1 Einleitung

Noch zu Beginn der 1970er Jahre gab es keinen Zweifel daran, dass Supraleitung durch lokale magnetische Momente unterdrückt wird, da diese bei konventioneller s-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters paarbrechend wirken. Um so überraschender war daher die Beobachtung von Supraleitung im Schwere-Fermionen-System CeCu_2Si_2 [1], insbesondere deshalb, weil hier die Existenz der magnetischen Ce^{3+} -Ionen absolute Voraussetzung für das Auftreten des supraleitenden Zustands ist. Schwere-Fermionen-Systeme sind intermetallische Verbindungen, die ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden oder der Actinoiden mit einer teilweise gefüllten 4f- oder 5f-Elektronenschale enthalten. Sie zeigen eine Vielzahl ungewöhnlicher physikalischer Phänomene. Hybridisierung zwischen den lokalisierten f-Elektronen- und den itineranten Leitungselektronenzuständen führt zu einer resonanzartigen Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante und damit auch der effektiven Masse der zusammengesetzten Quasiteilchen, die die Ladungsträger darstellen. Die Anordnung der magnetischen f-Elektronen auf einem periodischen Gitter führt dazu, dass die Kondo-Wechselwirkung, durch die die magnetischen Momente abgeschirmt werden, mit der RKKY-Wechselwirkung und damit der Tendenz zur Bildung eines magnetisch geordneten Grundzustands konkurriert. Welche der beiden Wechselwirkungen dominiert, wird maßgeblich durch die Hybridisierungsstärke zwischen f- und Leitungselektronen bestimmt. Sind die Wechselwirkungsstärken vergleichbar, befindet sich das System nahe einer magnetischen Instabilität. Diese bedingt auch die Ausprägung von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in einigen physikalischen Messgrößen.

Unkonventionelle Supraleitung der schweren Quasiteilchen in Schwere-Fermionen-Systemen wird mit der Nähe zu einer magnetischen Instabilität in Verbindung gebracht. Theoretische Betrachtungen zeigten bereits wenige Jahre nach Entdeckung der Supraleitung in CeCu_2Si_2 , dass magnetische Fluktuationen die Kopplung zwischen Cooper-Paaren vermitteln und somit die Rolle der Phononen in der konventionellen Supraleitung übernehmen können [2, 3]. Der genaue Kopplungsmechanismus wird allerdings weiterhin kontrovers diskutiert. Auch in CeCu_2Si_2 wird das Auftreten von Supraleitung auf das Verschwinden einer magnetisch geordneten Phase zurückgeführt. Der Vorteil von CeCu_2Si_2 gegenüber anderen Schwere-Fermionen-Supraleitern wie CeIn_3 und CePd_2Si_2 [4] liegt darin, dass die magnetische Instabilität bei Normaldruck auftritt. Dies erlaubt die vergleichsweise unkomplizierte Untersuchung des magnetischen Anregungsspektrums.

Das Zusammenspiel von Magnetismus und Supraleitung ist im System CeCu_2Si_2 außerordentlich komplex. So bewirken kleinste Abweichungen von der nominellen 1:2:2-Stöchiometrie unterschiedliche Grundzustandseigenschaften. Ein leichter Si-Überschuss

fördert die Ausbildung einer Spindichtewelle mit inkommensuralem Propagationsvektor (A-Typ), während bei leichtem Cu-Überschuss Supraleitung ohne langreichweitige magnetische Ordnung auftritt (S-Typ). Genau stöchiometrische Proben ordnen zunächst magnetisch, bei tieferen Temperaturen bildet sich jedoch eine supraleitende Phase, die die magnetisch geordnete sukzessive verdrängt (A/S-Typ).

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung in CeCu_2Si_2 weiter erforscht werden. Neue Erkenntnisse in diesem Zusammenhang verspricht insbesondere die genaue Charakterisierung der in Neutronenstreuexperimenten im supraleitenden Zustand von CeCu_2Si_2 des S-Typs erstmals an einem Ce-System beobachteten Spinanregungslücke [5, 6]. Diese erinnert an das Phänomen der Spinresonanz in den Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern [7, 8, 9, 10]. Neutronenstreuung ist das Mittel der Wahl, um magnetische Strukturen und Anregungen mikroskopisch zu analysieren. Da Neutronen nicht auf den Ordnungsparameter der Supraleitung sensitiv sind, werden die Streuexperimente durch Messungen der Wärmekapazität und der Wechselfeldsuszeptibilität ergänzt. Aus Anpassungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen wird versucht, Aussagen über die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung zu gewinnen. Es werden Einkristalle der Grundzustandstypen A, A/S und S sowie $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ untersucht. Durch Substitution weniger Si- mit Ge-Atomen wird die magnetische Ordnung stabilisiert, während die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand abnimmt. Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit, neben der Untersuchung des magnetischen Anregungsspektrums von S-Typ- CeCu_2Si_2 , liegt darin zu prüfen, ob dies zur Ausbildung einer Koexistenzphase von Magnetismus und Supraleitung führt.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird eine Einführung in die Charakteristika Schwerer-Fermionen-Supraleiter gegeben. Die verwendeten Methoden zur Messung der Wärmekapazität, Wechselfeldsuszeptibilität sowie der Neutronenstreuung und die den Messgrößen zugrunde liegenden theoretischen Konzepte sind in Kapitel 3 beschrieben. Das System CeCu_2Si_2 wird in Kapitel 4 vorgestellt. In Kapitel 5 werden Messungen der Wärmekapazität an CeCu_2Si_2 des A-Typs und des A/S-Typs gezeigt, und Neutronenspin-echo-Experimente an beiden Kristallen miteinander verglichen. Daraus können Aussagen darüber gewonnen werden, ob die magnetische Ordnung eher statischen oder dynamischen Charakter hat. Kapitel 6 ist der ausführlichen Untersuchung CeCu_2Si_2 des S-Typs durch Messungen der Wärmekapazität und inelastischen Neutronenstreuung gewidmet. Dabei werden insbesondere auch die charakteristischen Spinfluktuationen im Normalzustand behandelt. In Kapitel 7 wird anhand von Messungen der Wärmekapazität und der Wechselfeldsuszeptibilität sowie elastischen Neutronenstreuexperimenten an $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ nachgewiesen, dass sich bei 10% Ge-Substitution Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus einstellt, während dies bei 2 % Ge-Substitution nicht der Fall ist. In Kapitel 8 werden einige an CeCu_2Si_2 und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ gewonnene Resultate miteinander verglichen und diskutiert. In Kapitel 9 werden die Ergebnisse sowie offen gebliebene Fragen zusammengestellt.

Für alle Messgrößen werden SI-Einheiten verwendet. Allerdings wird das äußere angelegte Magnetfeld mit B bezeichnet und in der Einheit T angegeben.

2 Theorie der Schwere-Fermionen-Supraleitung

Dass in CeCu_2Si_2 die Existenz der magnetischen Ce^{3+} -Ionen nicht ein Hindernis, sondern die Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung ist, manifestiert sich darin, dass schon Substitution von höchstens 10 % der Ce- mit unmagnetischen La-Ionen die Supraleitung zerstört [11]. Seit der Entdeckung dieses unkonventionellen Verhaltens wurden intermetallische 4f- und 5f-Verbindungen mit schweren Fermionen umfangreich untersucht. Auf die wichtigsten physikalischen Phänomene in diesem Zusammenhang wird im Folgenden eingegangen. Für einen umfassenden Überblick wird auf [12, 13, 14, 15, 16] verwiesen.

2.1 Schwere Fermionen

Schwere Fermionen entstehen in intermetallischen Verbindungen auf Lanthanoid- (4f-Elektronen) oder Actinoidbasis (5f). Elektronen in f-Schalen zeichnen sich durch eine starke Lokalisierung aus. Bei Ce mit einem Elektron in der 4f-Schale (oder Yb als Loch-Analogon) ist diese jedoch nicht voll ausgeprägt, und die Hybridisierung der lokalisierten 4f-Wellenfunktion mit der delokalisierten Wellenfunktion der Leitungselektronen kommt stärker zum Tragen.

Bei hohen Temperaturen zeigen Schwere-Fermionen-Systeme (SFS) die charakteristischen Eigenschaften von lokalisierten magnetischen Momenten, wie Curie-Weiss-Verhalten in der Suszeptibilität mit einem effektivem magnetischen Moment von ähnlicher Größe wie dem in freien f-Ionen [17, 18]. Verringert sich die Temperatur, gehen die Systeme in einen Zustand mit deutlich kleinerem Moment über. Zugleich wird der Charakter der f-Elektronen itineranter. Die Eigenschaften der neuen Quasiteilchen ähneln denen der Leitungselektronen in Metallen, z. B. zeigt die spezifische Wärme eine lineare Temperaturabhängigkeit $C = \gamma T$, und die Spinsuszeptibilität χ_P (Pauli-Suszeptibilität) ist nahezu konstant. Allerdings sind γ und χ_P um ein Vielfaches gegenüber den Werten für einfache Metalle erhöht. Bei CeAl_3 , der ersten Verbindung, an der solche Effekte beobachtet wurden [17], beträgt z. B. $\gamma = 1600 \text{ mJ/mol K}^2$ (Cu: 0.7 mJ/mol K^2 [19]). Da γ und χ_P proportional zur elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante und damit zur effektiven Masse sind, deutet dies auf eine um mehrere Größenordnungen gegenüber der Elektronenmasse erhöhte Masse der Quasiteilchen hin. Die Beschreibung dieser schweren Quasiteilchen erfolgt im Rahmen der Landau-Fermi-Flüssigkeitstheorie.

2.1.1 Landau-Fermi-Flüssigkeitstheorie

In der auf Lew Landau zurückgehenden Fermi-Flüssigkeitstheorie (LFF-Theorie) wird die Näherung unabhängiger Elektronen (Fermi-Gas) dahingehend erweitert, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung qualitativ berücksichtigt wird [20, 21]. Im Kern lässt sich die LFF-Theorie auf eine Eins-zu-eins-Korrespondenz zwischen den Eigenzuständen der unabhängigen und der korrelierten Elektronen zurückführen. Landau ging dabei von dem Gedankenexperiment aus, dass Wechselwirkungen zwischen zunächst unabhängigen Elektronen adiabatisch hinzugefügt werden, und traf dann zwei Annahmen: Zum einen hat das Anregungsspektrum des wechselwirkenden Systems genau die gleiche Struktur wie das des freien, und zum anderen werden durch die Wechselwirkung nur die Energien der Eielektronenzustände aus der Näherung unabhängiger Elektronen modifiziert. Diese Annahmen funktionieren für die niedrig liegenden Einteilchenanregungen eines Systems wechselwirkender Elektronen. Die Einteilchenanregungen werden Quasiteilchen genannt, so dass jeweils ein Quasiteilchen einem Anregungszustand des Fermi-Gases entspricht. Ein Quasiteilchen trägt die gleiche Ladung und Spinquantenzahl wie ein Elektron. Allerdings ist seine effektive Masse aufgrund von Wechselwirkungen der Quasiteilchen untereinander renormiert. Den Wechselwirkungen wird durch die Einführung von Landau-Parametern $F_l^{s,a}$ Rechnung getragen. Die Erhöhung der effektiven Masse m^* im Vergleich zur Masse eines freien Elektrons m_e ergibt sich damit für $l = 1$ zu [22]:

$$\frac{m^*}{m_e} = 1 + \frac{1}{3} F_1^s. \quad (2.1)$$

Die Lebensdauer τ eines Quasiteilchenzustands ist durch Streuung an anderen Quasiteilchen begrenzt. Eine Abschätzung der Streurrate $1/\tau$ im thermischen Gleichgewicht bei $T > 0$ führt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energie- und Impulserhaltung zu [20]:

$$1/\tau = p_1(E_1 - E_F)^2 + p_2(k_B T)^2, \quad (2.2)$$

wobei $\Delta E = (E_1 - E_F)$ die Anregungsenergie von der Fermi-Kante E_F in einen freien Zustand E_1 ist. Das Quasiteilchenbild bleibt also gültig in der Nähe der Fermi-Kante und bei tiefen Temperaturen. Tatsächlich beobachtet man bei SFS, die der LFF-Theorie genügen, bei tiefen Temperaturen die T^2 -Abhängigkeit des elektrischen Widerstands. Die schweren Quasiteilchen der SFS kann man sich als zusammengesetzte Gebilde mit dominantem f-Elektronen- und geringem Leitungselektronenanteil vorstellen.

Ein Großteil der charakteristischen Eigenschaften von SFS lässt sich auf das komplexe Zusammenspiel zweier Effekte, der Kondo- und der RKKY-Wechselwirkung, zurückführen.

2.1.2 Einzelionen-Kondo-Effekt

Platziert man einige magnetische Ionen mit lokalem Spin \vec{S} in eine metallische, unmagnetische Matrix, kann dies zu anomal hohen Wirkungsquerschnitten für Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen an der magnetischen Verunreinigung führen. Dadurch

wird der elektrische Widerstand bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen nicht kontinuierlich kleiner, sondern weist ein Minimum auf. Dieser Effekt konnte von Kondo [23] mit einem störungstheoretischen Ansatz erklärt werden (Einzelionen-Kondo-Effekt). Über die Spin-Austauschwechselwirkung koppeln Leitungselektronen antiferromagnetisch an die magnetische Verunreinigung, so dass der lokale Spin bei tiefen Temperaturen vollständig abgeschirmt wird [24]. Die Bildung dieses Vielteilchen-Singulettzustands ist mit einem Energiegewinn verbunden, wobei die charakteristische Energieskala über die Kondo-Temperatur T_K definiert ist [13]:

$$k_B T_K \propto \frac{1}{g(E_F)} \exp\left(-\frac{1}{|J|g(E_F)}\right). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet J die Austauschkopplungskonstante, die proportional zum Quadrat der Hybridisierungsstärke zwischen f- und Leitungselektronen ist [25], und $g(E_F)$ die Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante. Bei Temperaturen unterhalb der Kondo-Temperatur T_K ist die Zustandsdichte an oder in der Nähe der Fermi-Kante resonanzartig erhöht, wodurch auch die großen effektiven Quasiteilchenmassen bedingt sind. Diese Abrikosov-Suhl-Resonanz [26, 27] hat die Breite $\approx k_B T_K$.

2.1.3 Kondo-Gitter

Im Gegensatz zum oben betrachteten Fall der vereinzelt magnetischen Verunreinigungen in einem Metall sind magnetische Seltenerd-Ionen in Systemen mit schweren Fermionen auf einem periodischen Gitter angeordnet¹. Nun konkurriert die aus der Kondo-Wechselwirkung folgende Tendenz, die lokalen Momente abzuschirmen, mit der Wechselwirkung zwischen den Momenten. Diese entsteht dadurch, dass ein magnetisches Moment lokalisierter Elektronen die Leitungselektronen polarisiert, die wiederum mit den lokalisierten Elektronen der Nachbarionen wechselwirken. Daraus ergibt sich eine über die Leitungselektronen vermittelte indirekte, langreichweitige Kopplung von benachbarten Ionen, nach Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida RKKY-Wechselwirkung genannt [29, 30, 31]. Das Vorzeichen der RKKY-Kopplungskonstante oszilliert [15]:

$$J_{\text{RKKY}}(r) \propto -J^2 g(E_F) \frac{\cos(2k_F r)}{(k_F r)^3}, \quad (2.4)$$

so dass in Abhängigkeit vom Betrag des Fermi-Wellenvektors k_F und des Abstands r der magnetischen Ionen voneinander antiferro- oder ferromagnetische Kopplung möglich ist, wobei typische Gitterabstände und metallische Ladungsträgerkonzentrationen zu antiferromagnetischem Austausch führen. Die charakteristische Energieskala der RKKY-Wechselwirkung ist:

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto J^2 g(E_F). \quad (2.5)$$

Aufgrund der periodischen Anordnung der lokalen Momente bilden sich bei tiefen Temperaturen kohärente Bloch-Wellen aus, was sich insbesondere in Transporteigenschaften wie dem elektrischen Widerstand ρ bemerkbar macht. So werden wie im

¹Der Übergang vom Einzelionen-Kondo- zum Kondo-Gitter-Verhalten wurde z. B. anhand der Dotierungsreihe $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ untersucht [28].

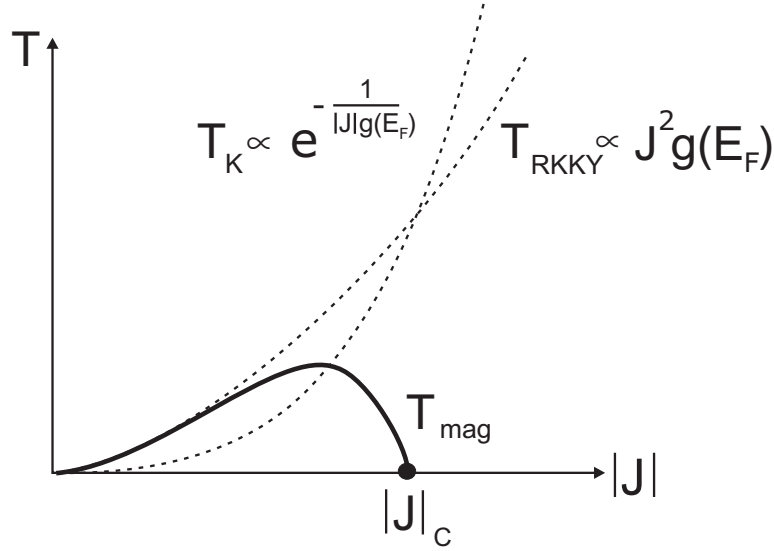


Abbildung 2.1: Doniach-Diagramm: T_K und T_{RKKY} sowie die resultierende magnetische Übergangstemperatur T_{mag} in Abhängigkeit vom Betrag der Austauschkopplungskonstante. Bei kleinen $|J|$ ordnet das System magnetisch, während bei großen $|J|$ ein vom Kondo-Effekt dominierter unmagnetischer Grundzustand vorliegt. Bei einem kritischen Wert $|J|_c$ wird $T_{\text{mag}} = 0$ (nach [28]).

Einzelionen-Kondo-Modell die magnetischen Momente zunächst abgeschirmt, was einen etwa logarithmischen Anstieg von ρ mit sinkender Temperatur zur Folge hat. Unterhalb einer Temperatur T^* setzen dann allerdings Kohärenzeffekte ein, und der elektrische Widerstand sinkt mit abnehmender Temperatur, so dass ρ bei $T \approx T^*$ ein Maximum aufweist. Im kohärenten Regime unterhalb einer charakteristischen Temperatur $T_{\text{koh}} < T^*$ dominieren Quasiteilchen-Quasiteilchen-Wechselwirkungen, was zu LFF-Verhalten und einem zu T^2 proportionalen elektrischen Widerstand führt [12, 32].

Die Auswirkung der Konkurrenz der beiden Energieskalen $k_B T_K$ und $k_B T_{\text{RKKY}}$ im Kondo-Gitter wird mit Hilfe des Doniach-Diagramms (Abbildung 2.1) veranschaulicht [28, 33]. In diesem sind die charakteristischen Temperaturen sowie die sich aus einem Vergleich der beiden Skalen ergebende magnetische Ordnungstemperatur T_{mag} in Abhängigkeit von der Austauschkopplungskonstante aufgetragen. Bei großen $|J|$, also $T_K > T_{\text{RKKY}}$, sind die magnetischen Momente vollständig kompensiert, und es gibt keine magnetische Ordnung. Erreicht T_K sogar die Größenordnung von Kristallfeldanregungen, tritt gemischtvalentes Verhalten auf [34]. Im mittleren Bereich mit $T_K \lesssim T_{\text{RKKY}}$, $T_{\text{mag}} > 0$, ergibt sich ein magnetisch geordneter Grundzustand mit durch den Kondo-Effekt stark verringertem magnetischen Moment und Schwere-Fermionen-Verhalten. Ist $|J|$ klein und $T_K \ll T_{\text{RKKY}}$, handelt es sich um ein normales, magnetisch geordnetes 4f-Metall.

Das Doniach-Diagramm zeigt, dass durch Variation der Hybridisierungsstärke und damit der Austauschkopplung $|J|$ der Grundzustand eines Kondo-Gitters gezielt von magnetisch geordnet zu ungeordnet verändert werden kann. Dies lässt sich z. B. über hydrostatischen Druck oder chemische Zusammensetzung realisieren.

2.2 Phasenübergänge in Schwere-Fermionen-Systemen

Das Doniach-Diagramm (Abbildung 2.1) zeigt die Möglichkeit auf, durch einen externen Kontrollparameter, wie hydrostatischen Druck p , Magnetfeld B oder chemische Zusammensetzung, einen Phasenübergang bei $T = 0$, Quantenphasenübergang (QPÜ) genannt, zu erreichen. Um die qualitativen Besonderheiten von QPÜ deutlich zu machen, werden im Folgenden zunächst kurz Eigenschaften von kontinuierlichen Phasenübergängen im Allgemeinen rekapituliert.

2.2.1 Kontinuierliche Phasenübergänge

Kontinuierliche Phasenübergänge, das heißt, solche, bei denen keine latente Wärme freigesetzt wird [35], können üblicherweise durch Ordnungsparameter charakterisiert werden, im Fall eines Antiferromagneten z. B. der Untergittermagnetisierung. In der ungeordneten Phase bei endlichen Temperaturen verschwindet zwar der thermische Mittelwert des Ordnungsparameters, nicht aber seine thermischen Fluktuationen, also die Abweichungen vom Mittelwert. Bei der Annäherung an den kritischen Punkt werden die räumlichen Korrelationen der Ordnungsparameterfluktuationen immer langreichweitiger, die Korrelationslänge ξ nimmt mehr und mehr zu [36, 37]. Nah am kritischen Punkt, also am Phasenübergang, divergiert sie wie:

$$\xi \propto t^{-\nu}, \quad (2.6)$$

wobei die reduzierte Temperatur $t = |T - T_{\text{krit}}|/T_{\text{krit}}$ ein Maß für den Abstand von der kritischen Temperatur T_{krit} und ν der kritische Exponent der Korrelationslänge ist. Bei Annäherung an T_{krit} dehnen sich die Bereiche korrelierter Fluktuationen nicht nur räumlich aus, sondern die Fluktuationen werden auch immer langsamer. Ihre Korrelationszeit bzw. Lebensdauer τ divergiert wie:

$$\tau \propto \xi^z \propto t^{-\nu z}. \quad (2.7)$$

Dabei ist z der dynamische kritische Exponent. Die Divergenz der Korrelationszeit wird als „critical slowing down“ bezeichnet. Genau bei T_{krit} sind Korrelationslänge und -zeit unendlich, und das System wird skaleninvariant [38]. In der Nähe des kritischen Punkts hängen Größen wie z. B. die spezifische Wärme oder die Suszeptibilität deshalb über Potenzgesetze von t ab, wobei die kritischen Exponenten universell sind und nur von der Dimensionalität des Systems, der Symmetrie des Ordnungsparameters (z. B. eindimensionaler oder dreidimensionaler Antiferromagnet) und der Reichweite der Wechselwirkungen bestimmt werden [39]. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Tatsache, dass durch die divergierende Korrelationslänge mikroskopische Details des Hamilton-Operators, der das System beschreibt, unwichtig werden [36].

2.2.2 Quantenphasenübergänge

Die kritischen Ordnungsparameterfluktuationen werden durch eine Frequenz $\omega_{\text{krit}} = 1/\tau$ charakterisiert. Ob ein System klassisch oder quantenmechanisch zu beschreiben

ist, hängt davon ab, ob die thermische Energie $k_B T$ größer oder kleiner als $\hbar\omega_{\text{krit}}$ ist. Aufgrund der divergierenden Korrelationszeit strebt die Fluktuationsfrequenz bei Annäherung an T_{krit} zu null. Ist t kleiner als ein Abstand

$$t_x \propto T_{\text{krit}}^{1/\nu_z}, \quad (2.8)$$

kann das kritische Verhalten rein klassisch mit Hilfe der kritischen Exponenten beschrieben werden. Das bedeutet, dass das Verhalten asymptotisch nah am Übergang immer klassisch ist, solange sich der Phasenübergang bei endlichen Temperaturen abspielt [36]. Dann wird das kritische Verhalten allein durch räumliche Ordnungsparameterfluktuationen bestimmt. Dies gilt nicht, wenn ein Phasenübergang bei $T = 0$ stattfindet². Hier kann $t < t_x$ niemals erfüllt sein, und die Übergänge müssen quantenmechanisch beschrieben werden. Dies ist sofort verständlich, denn bei $T = 0$ existieren keine thermischen Fluktuationen, sondern nur noch solche aufgrund der quantenmechanischen Nullpunktsenergie, deren Stärke durch nichtthermische Kontrollparameter v variiert werden kann. Die dadurch in Abhängigkeit von v ausgelösten Phasenübergänge werden als Quantenphasenübergänge (QPÜ) bezeichnet; der Punkt, an dem $v = v_{\text{krit}}$ und $T = 0$, als quantenkritischer Punkt (QKP). Verursacht werden QPÜ also durch nichtthermische Fluktuationen des Ordnungsparameters.

Obwohl der Temperaturnullpunkt dem Nernst-Theorem gemäß nicht erreicht werden kann, wirken sich QKP signifikant auf experimentell beobachtbare Eigenschaften aus. Dies folgt für sehr kleine Temperaturen aus Gleichung 2.8, denn dann wird der Bereich um den kritischen Punkt, in dem klassische Fluktuationen dominieren, sehr schmal [38].

Das Wechselspiel zwischen thermischen und nichtthermischen Fluktuationen bestimmt also das generische T - v -Phasendiagramm für ein System mit einer langreichweitig geordneten Phase bei $T > 0$ in der Nähe des QKP (Abbildung 2.2) [37]. Wie oben beschrieben, dominieren genügend nah an der Grenze zwischen geordneter und thermisch ungeordneter Phase thermische (klassische) Fluktuationen des Ordnungsparameters. Beim Absenken der Temperatur wird dieser klassisch kritische Bereich immer schmaler. Bei tiefen Temperaturen und $v > v_{\text{krit}}$, im quantenmechanisch ungeordneten Bereich, wird der Zustand des Systems durch quantenmechanische Fluktuationen bestimmt. Zwischen thermisch und quantenmechanisch ungeordnetem Regime, also in der Nähe des QKP, aber bei höheren Temperaturen, liegt der quantenkritische Bereich. Seine Abgrenzungen zu den anderen Regimes sind keine echten Phasenübergänge, sondern „Crossover“, die der Bedingung $k_B T \approx \hbar\omega_{\text{krit}} \propto |v - v_{\text{krit}}|^{\nu_z}$ genügen. Das Verhalten im quantenkritischen Bereich wird durch thermische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands bestimmt. Bei Annäherung an den quantenkritischen Punkt divergieren wieder Korrelationslänge und -zeit, wobei die Divergenz ebenfalls Skalengesetzen genügt. Dabei entsprechen im Rahmen des konventionellen (Spindichtewellen-) Szenarios (siehe Abschnitt 2.2.3) die thermodynamischen Eigenschaften eines d -dimensionalen Systems nahe dem QKP denen eines $(d + z)$ -dimensionalen klassischen Systems, wobei dieses allerdings anisotrop bezüglich Zeit- und Raumrichtung sein kann [16, 40].

²Hier kann der Abstand vom kritischen Punkt nicht über die reduzierte Temperatur, sondern über den Parameter, durch den der Übergang erzeugt wird, definiert werden, z. B. gemäß $|p - p_{\text{krit}}|/p_{\text{krit}}$.

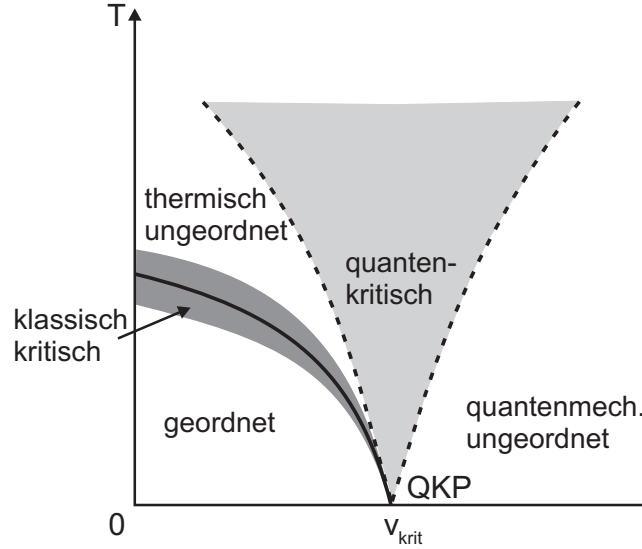


Abbildung 2.2: Schematisches Phasendiagramm für ein System mit einer geordneten Phase bei $T > 0$ in der Nähe des QKP [37]. Aufgetragen ist die Temperatur T über dem Kontrollparameter v , mit dem der QPÜ gesteuert wird. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Phasenübergang von der geordneten in die durch thermische Fluktuationen ungeordnete Phase, die gestrichelten Linien den Crossover zum hellgrau schraffierten quantenkritischen Regime gemäß $k_B T \approx \hbar \omega_{\text{krit}} \propto |v - v_{\text{krit}}|^{\nu_z}$. Der klassisch kritische Bereich ist dunkelgrau schraffiert.

2.2.3 Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten

Im quantenkritischen Regime ergeben sich qualitativ andere Temperaturabhängigkeiten einiger physikalischer Größen als von der LFF-Theorie vorhergesagt. So divergiert beispielsweise die durch die Temperatur dividierte spezifische Wärme C/T für $T \rightarrow 0$, anstatt einen konstanten Wert anzunehmen, oder der elektrische Widerstand hängt fast linear von der Temperatur ab, statt proportional zu T^2 zu sein. Für diese unter dem Begriff Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten (NFF-Verhalten) zusammengefassten Abweichungen gibt es verschiedene Ursachen. Zu NFF-Verhalten führt prinzipiell jeder Mechanismus, der bedingt, dass die Kohärenztemperaturskala T_{koh} , unterhalb derer sich die Landauschen Quasiteilchen bilden, verschwindet. Außer durch Annäherung an einen QKP kann dies z. B. auch dadurch geschehen, dass aufgrund starker Unordnung eine breite Verteilung von verschiedenen T_{koh} vorherrscht, die die Ausbildung eines kohärenten Grundzustands nicht zulässt [16, 41], oder dass durch den Mehrkanal-Kondo-Effekt die lokalen Momente überkompensiert werden [42, 43]. Für NFF-Verhalten im Zusammenhang mit einem QKP existieren zwei verschiedene Erklärungsansätze: einerseits das Spindichtewellen- (SDW-), andererseits das Lokale-Momente-Szenario. Diese Universalitätsklassen unterscheiden sich im Wesentlichen darin, dass im ersten Fall die Quasiteilchen am QKP zum Teil erhalten bleiben, während sie im zweiten Szenario am QKP zerfallen.

Im SDW-Szenario wird angenommen, dass, ausgehend vom Fermi-Flüssigkeitszustand, magnetische Ordnung aufgrund einer SDW-Instabilität der Fermi-Fläche, also einer Instabilität im Impulsraum, hervorgerufen wird. Das NFF-Verhalten wird durch

ein retardiertes Potential mit am QKP unendlicher Reichweite verursacht.

Im Lokale-Momente-Szenario hingegen wird davon ausgegangen, dass im magnetisch geordneten, metallischen Zustand lokale Momente vorliegen. Der Fermi-Flüssigkeitszustand wird durch im Ortsraum gebundene Zustände aus lokalen Momenten und Leitungselektronen konstituiert. Am QKP zerfallen diese schweren Quasiteilchen, und das Gitter aus lokalen Momenten wird freigelegt. Dies geht mit einem Übergang von großer zu kleiner Fermi-Fläche einher [44].

Spindichtewellen-Szenario

Spindichtewellen (SDW) sind elektronische Zustände, die an jedem Punkt des Raumes eine von null verschiedene Spinpolarisation $\vec{P}(\vec{r})$ besitzen, wobei die Richtung von \vec{P} kontinuierlich im Raum variiert [45, 46]. Das bedeutet, dass die Dichte der Leitungselektronenspins räumlich moduliert ist. Eine Spindichtewelle ist ein Vielteilchenphänomen, das einen itineranten Magnetismus zur Folge hat, der nicht fest an das Kristallgitter gekoppelt ist. Für das Auftreten von magnetischer Ordnung des SDW-Typs wird die Existenz von größeren parallelen oder zumindest fast parallelen Bereichen der Fermi-Fläche („Nesting“) verantwortlich gemacht. Dem liegt zugrunde, dass das elektronische System bei der SDW-Ordnungstemperatur instabil gegenüber räumlich inhomogenen Störungen wird. Die dynamische Spinsuszeptibilität, also die lineare Antwort des elektronischen Systems auf eine Störung, divergiert dann.

Im SDW-Szenario wird davon ausgegangen, dass sich das System auf der paramagnetischen Seite des QKP wie eine Fermi-Flüssigkeit verhält. Aufgrund der Instabilität der Fermi-Fläche gegenüber der Bildung einer SDW setzt genau am QKP magnetische Ordnung ein, was mit dem Auftreten von NFF-Verhalten einhergeht.

Der von Hertz und Millis verfolgte theoretische Ansatz besteht darin, fermionische Moden auszuintegrieren und nur niedrigerenergetische, langreichweitige Ordnungsparameterfluktuationen, die teilweise auch als Paramagnonen bezeichnet werden [47, 48], im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie zu betrachten [49, 50, 51]. Wechselwirkungen zwischen den $(d+z)$ -dimensionalen Spinfluktuationsmoden werden formal irrelevant [14, 50]. Das NFF-Verhalten entsteht durch Streuung der Quasiteilchen an einer quantenkritischen SDW. Die Spinfluktuationen werden wie überdämpfte Austauschbosonen behandelt, die ein retardiertes Potential mit am QKP unendlicher Reichweite generieren. Das Potential wirkt im Falle von antiferromagnetischer Kopplung nur auf Quasiteilchen entlang von Linien auf der Fermi-Fläche, die den Abstand $\vec{\tau}$ voneinander haben [15]. $\vec{\tau}$, der Nesting-Vektor der Fermi-Fläche, entspricht dem Propagationsvektor der SDW in der geordneten Phase [52, 53]. Die Breite dieser Linien auf der Fermi-Fläche ist proportional zu \sqrt{T} [15]. Im Zwischenbereich der Fermi-Fläche herrscht weiter LFF-Verhalten [44], und das Volumen der Fermi-Fläche bleibt beim Überqueren des QKP quantitativ gleich.

Die sich aus der Hertz-Millis-Theorie ergebenden Temperaturabhängigkeiten für die durch T dividierte spezifische Wärme C/T und den elektrischen Widerstand ρ für dreidimensionale und zweidimensionale Antiferromagneten ($z = 2$) sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Da der LFF-Zustand nicht vollständig zusammenbricht, divergiert C/T eines dreidimensionalen Antiferromagneten im quantenkritischen Bereich nicht.

Tabelle 2.1: Aus der Spindichtewellen-Theorie nach Hertz und Millis folgende Temperaturabhängigkeiten im quantenkritischen Regime für drei- und zweidimensionale Antiferromagneten.

	AFM $d = 3$	AFM $d = 2$
C/T	$\gamma_0^* - a\sqrt{T}$	$\ln(T_0/T)$
$\Delta\rho$	$T^{3/2}$	T

Des Weiteren wird erwartet, dass die dynamische Spinsuszeptibilität linear von der Frequenz ω abhängt.

Neben der Theorie von Hertz und Millis wurde von Moriya und Takimoto [54] ein selbstkonsistenter renormierter Formalismus zur Behandlung von schwach wechselwirkenden Spinfluktuationen in der Umgebung von magnetischen Phasenübergängen entwickelt (SCR-Ansatz). Die Ergebnisse stimmen mit denen der Hertz-Millis-Theorie überein; außerdem können Aussagen über Abhängigkeiten bei höheren Temperaturen getroffen werden, z. B. $C/T \propto -\ln T$ oder $\Delta\rho \propto T$ oberhalb des \sqrt{T} - bzw. $T^{3/2}$ -Bereichs.

Lokale-Momente-Szenario

In einigen antiferromagnetischen Schwere-Fermionen-Systemen, wie $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ [55, 56, 57] und YbRh_2Si_2 [58, 59, 60], werden Eigenschaften beobachtet, die nicht mit dem SDW-Bild für dreidimensionale Antiferromagneten im Einklang stehen, zum Beispiel die Divergenz der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T wie $\ln(T_0/T)$ für $T \rightarrow 0$ oder die lineare Temperaturabhängigkeit des Widerstands. Dazu gehört vor allem, dass die dynamische Spinsuszeptibilität ω/T -Skalenverhalten mit einem gebrochenzahligen Exponenten a zeigt, und zwar auch an beliebigen Wellenvektoren \vec{k} weit entfernt vom magnetischen Propagationsvektor [56, 57, 61]:

$$\chi(\vec{k}, \omega, T) = \frac{\text{const}}{f(\vec{k}) + T^a W(\omega/T)}. \quad (2.9)$$

Dabei ist $f(\vec{k})$ eine Funktion, die am magnetischen Propagationsvektor verschwindet. Die Suszeptibilität weist außerdem B/T -Skalenverhalten mit demselben Exponenten a auf [57].

Zur Erklärung des dem SDW-Bild widersprechenden Verhaltens wurde das Lokale-Momente-Szenario entwickelt. Hier werden die schweren Fermionen des paramagnetischen Zustands als Kondo-Singulett, also gebundene Zustände aus lokalen Momenten und Leitungselektronen, beschrieben, die am quantenkritischen Punkt auseinander brechen, so dass in der magnetischen Phase ein Gitter aus lokalen magnetischen Momenten plus dem Leitungselektronensee vorliegt. Die magnetische Ordnung entsteht durch RKKY-Wechselwirkung zwischen den Momenten ohne Kondo-Abschirmung. Die lokalen Momente tragen dann nicht mehr zum Volumen der Fermi-Fläche bei [16]. Am

QKP ändert sich also das Volumen der Fermi-Fläche drastisch von groß oberhalb zu klein unterhalb des QKP, einhergehend mit dem Auftreten von NFF-Verhalten.

Si et al. [62, 63, 64] zufolge ist der Kollaps der Kondo-Abschirmung ein räumlich lokales Phänomen, wobei die Kopplung lokaler Momente mit den Fluktuationen anderer lokaler Momente eine tragende Rolle beim Aufbrechen der Kondo-Singulets am QKP spielt [65]. Der QKP geht mit der Divergenz der effektiven Quasiteilchenmasse und einem Sprung des Fermi-Flächen-Volumens einher, was sich in einer sprunghaften Veränderung der Hall-Konstante am QKP niederschlagen sollte [66]. Hinweise auf ein solches Verhalten geben Hall-Effekt-Messungen an YbRh_2Si_2 [67]. Rechnungen im Rahmen des lokalen Ansatzes ergeben ω/T -Skalenverhalten gemäß Gleichung 2.9 mit einem Exponenten a , der dem experimentell an $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ ermittelten [56, 57] sehr ähnlich ist.

Ein alternativer Vorschlag wurde von Coleman und Pépin [68, 69] entwickelt, um sowohl zwei- als auch dreidimensionale magnetische Fluktuationen, wie sie z. B. im kubischen CeIn_3 vorherrschen [4], einbeziehen zu können. Es wird davon ausgegangen, dass ein QKP mit einer Spin-Ladungstrennung einhergeht, und zwar in dem Sinne, dass die schweren Quasiteilchen in ein ladungsneutrales „Spinon“ und ein spinloses Fermion, das die Elektronenladung trägt, zerfallen. Am QKP wird kein scharfer Sprung der Fermi-Fläche, sondern eher eine kontinuierliche Entwicklung erwartet [69]. Mit Hilfe dieses Szenarios können z. B. einige Besonderheiten der thermodynamischen und Transporteigenschaften von $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2$ erklärt werden.

2.3 Supraleitung in Schwere-Fermionen-Systemen

Die Entdeckung der Supraleitung in CeCu_2Si_2 [1] und anderen Schwere-Fermionen-Systemen in der Nähe einer magnetischen Instabilität, wie UPt_3 [71] oder CePd_2Si_2 [4] überraschte vor allem deshalb, weil wegen der geringen kinetischen Energie der schweren Quasiteilchen die Bedingungen für die Bildung von Cooper-Paaren aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wie sie bis dato im Rahmen der BCS-Theorie diskutiert wurde, denkbar ungünstig sind. Schwere-Fermionen-Supraleitung ist also von anderer Natur als die Supraleitung in chemischen Elementen oder Verbindungen wie z. B. Nb_3Sn oder MgB_2 . Diese Besonderheiten sollen in den folgenden Abschnitten zum Ausdruck gebracht werden. Detaillierte Betrachtungen zu unkonventioneller Supraleitung sind in [72, 73, 74] zu finden.

2.3.1 BCS-Theorie

Die BCS-Theorie der Supraleitung liefert eine konsistente mikroskopische Beschreibung von Phänomenen wie dem Phasenübergang zweiter Ordnung in einen Zustand unendlicher Leitfähigkeit, der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand und dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt.

Ein Supraleiter lässt sich durch einen komplexen Ordnungsparameter $\phi(\vec{r})$ im Sinne der Ginzburg-Landau-Theorie beschreiben, wobei das Betragsquadrat $|\phi(\vec{r})|^2$ der Teilchendichte in der supraleitenden Phase entspricht. Bardeen, Cooper und Schrieffer

zeigten in [75], dass Supraleitung durch Bildung eines Kondensates aus Cooper-Paaren entsteht, das heißt, alle Cooper-Paare befinden sich in einem kohärenten Zustand, der durch eine makroskopische Wellenfunktion charakterisiert werden kann. Anregungen aus diesem Grundzustand entsprechen dem Aufbrechen eines Cooper-Paars und sind daher nur über eine Energielücke hinweg möglich.

Metalle lassen sich in erster Näherung als ein Gitter positiv geladener Ionen und ein Gas freier Elektronen in Zuständen mit Impuls $\hbar\vec{k}$ und Spin \vec{s} beschreiben. Cooper konnte zeigen, dass schon eine kleine attraktive Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen, die entgegengesetzten Impuls ($\vec{k}, -\vec{k}$) haben müssen, zu Instabilitäten des Grundzustands des Fermi-Gases führt [76]. Der für die Paarbildung nötigen attraktiven Wechselwirkung zwischen Elektronen liegt in konventionellen Supraleitern eine Kopplung zwischen Elektronen und Phononen zugrunde. Anschaulich gesprochen übt ein Elektron aufgrund seiner negativen Ladung beim Passieren des Ionengitters eine attraktive Wechselwirkung auf die Ionen aus, wodurch diese aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Dies führt zu einer positiven Raumladung, die anziehend auf ein zweites Elektron wirkt. Dieser Prozess entspricht dem Austausch eines virtuellen Phonons und ist in Supraleitern mit Energiegewinn verbunden. Dabei spielt eine Rolle, dass die charakteristischen Zeitskalen für die schnellen Elektronen der Masse m_e und die positiv geladenen Ionen der Masse M_{ion} sich näherungsweise wie $\sqrt{m_e/M_{\text{ion}}}$ verhalten. Diese Retardierung bewirkt, dass die phononenvermittelte Elektron-Elektron-Kopplung signifikant länger wirkt als die abgeschirmte, kurzreichweitige, aber viel stärkere Coulomb-Abstoßung. In stark koppelnden Supraleitern, also solchen, in denen die induzierte Auslenkungsamplitude der Ionen groß ist, kommt der Retardierungseffekt voll zum Tragen und verstärkt den Energiegewinn durch die phononenvermittelte Kopplung zwischen zwei Elektronen noch. Die BCS-Theorie gilt exakt für den Grenzfall schwacher Kopplung und damit kleiner Retardierung. Da die Zweielektronen-Wellenfunktion eines Cooper-Paars symmetrisch in den Ortskoordinaten ist, müssen die beiden Elektronen neben entgegengesetztem Impuls auch entgegengesetzte Spins haben. Für Bahndrehimpuls L und Gesamtspin S des Paarzustands gilt also $L = 0$, $S = 0$, was als s-Wellen-Zustand bezeichnet wird.

Der BCS-Grundzustand bei $T = 0$ ist dadurch gekennzeichnet, dass sich alle Cooper-Paare in demselben makroskopischen quantenmechanischen Zustand befinden, der durch Superposition der Paarwellenfunktionen gebildet wird. Im Gegensatz zu ungepaarten Elektronen sind die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass ein Paarzustand $\{\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow\}$ besetzt oder nicht besetzt ist, in einem Intervall $\pm\Delta_0$ um die Fermi-Energie signifikant von null oder eins verschieden. Die Kondensationsenergie, also die Energieabsenkung durch den Übergang des Systems in den supraleitenden Zustand, ist proportional zu Δ_0^2 , und es gilt [22]:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\left(\frac{2}{V_0 g_n(E_F)}\right)} \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{V_0 g_n(E_F)}\right). \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet ω_D die Debye-Frequenz (siehe auch Abschnitt 3.1.1), V_0 ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Cooper-Paars und $g_n(E_F)$ die Zustandsdichte im freien Elektronengas an der Fermi-Kante.

Δ_0 hat die Bedeutung einer Energielücke im Anregungsspektrum des Supraleiters, das heißt, angeregte Zustände haben mindestens den Abstand Δ_0 vom Grundzustand. Um ein Cooper-Paar aufzubrechen, wird demnach eine Mindestenergie von $2\Delta_0$ benötigt. Die Anregungen sind Quasiteilchen, für die die Dispersionsrelation $E_k^2 = \eta_k^2 + \Delta_0^2$ mit $\eta_k = \hbar^2 k^2 / 2m_e - E_F$ gilt. Die Quasiteilchen-Zustandsdichte ergibt sich zu:

$$g(E) = \begin{cases} g_n(E_F) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} & E > \Delta_0 \\ 0 & E < \Delta_0 \end{cases} . \quad (2.11)$$

Ist $E = \Delta_0$, divergiert $g(E)$.

Bei endlichen Temperaturen existieren thermisch angeregte Quasiteilchen, die die Anzahl der Paarzustände reduzieren. Die Energielücke Δ_0 wird mit zunehmender Temperatur kleiner, bis sie beim Erreichen der supraleitenden Übergangstemperatur T_c schließlich verschwindet. Für die Übergangstemperatur erhält man im Rahmen der BCS-Theorie im Grenzfall schwacher Kopplung folgenden Ausdruck:

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_D \exp \left(-\frac{2}{V_0 g_n(E_F)} \right) \quad (2.12)$$

und damit für die Energielücke bei $T = 0$:

$$\Delta_0 = 1.76 k_B T_c. \quad (2.13)$$

Eine wichtige Konsequenz aus der Existenz der Energielücke ist, dass die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand exponentiell mit sinkender Temperatur abnimmt (Kapitel 3.1.1).

Die Quintessenz der BCS-Theorie der Supraleitung ist also die Erkenntnis, dass der entartete Grundzustand eines Gases freier Elektronen instabil wird, wenn eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen besteht. Dann ist der stabile Grundzustand ein kohärenter Zustand aus paarweise gebundenen Elektronen mit verschwindendem Gesamtimpuls, der durch eine Energielücke von den angeregten Zuständen getrennt ist. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren muss nicht notwendigerweise phononenvermittelt sein, das heißt, die BCS-Theorie lässt sich prinzipiell auch auf andere Paarungsmechanismen anwenden.

2.3.2 Unkonventionelle Supraleitung

Für s-Wellen-, Spin-Singulett-Supraleiter, die der BCS-Theorie genügen, und bei denen die Kopplung der Cooper-Paare durch Phononen vermittelt wird, hat sich der Begriff „konventionelle Supraleiter“ eingebürgert. Die Energielücke ist dabei isotrop im Bezug auf die Fermi-Fläche. Des Weiteren konnte gezeigt werden [77], dass Zeitumkehrinvarianz ein wichtiges Kriterium für das Auftreten konventioneller Supraleitung darstellt. Dies erklärt, warum die Übergangstemperatur auf unmagnetische Verunreinigungen in einem konventionellen Supraleiter wenig reagiert, bei magnetischen Streuzentren jedoch mit zunehmender Konzentration schnell sinkt.

Im Gegensatz dazu spricht man von unkonventioneller Supraleitung, wenn die Kopplung zwischen zwei Elektronen nicht phononenvermittelt ist, sondern auf andere

Mechanismen, wie der Wechselwirkung mit magnetischen oder Valenzfluktuationen, zurückgeführt werden muss. Dies bewirkt, dass die Bildung von Cooper-Paaren mit $L = 0$ sehr unwahrscheinlich wird. Um die Antisymmetrie der Paarwellenfunktion zu erhalten, ist stattdessen für Spin-Singulett-Paarung ebenso $L = 2, 4, \dots$ (d-Wellen-, g-Wellen-Zustand, ...) erlaubt. Andererseits können zwei Elektronen ihre Spins auch parallel zueinander zu $S = 1$ einstellen. Bei Spin-Triplett-Paarung muss L dann ungeradzählige Werte annehmen, also $L = 1, 3, \dots$ (p-Wellen, f-Wellen-Zustand, ...). Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung und des Einflusses des Kristallfeldes ist es in Festkörpern eher zweckmäßig, verallgemeinernd von Zuständen gerader oder ungerader Parität zu sprechen. Da die Paarwellenfunktion im Wesentlichen durch einen orbitalen und einen spinabhängigen Teil gegeben ist [78]:

$$\langle c_{-\vec{k}s_1} c_{\vec{k}s_2} \rangle = \varphi(\vec{k}) \chi_{s_1 s_2}, \quad (2.14)$$

gilt für die Parität, um die Antisymmetrie unter Teilchenaustausch zu erhalten:

$$\begin{aligned} \text{gerade:} \quad \varphi(\vec{k}) &= \varphi(-\vec{k}) \quad \leftrightarrow \quad \chi_{s_1 s_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{Spin-Singulett}) \\ \text{ungerade:} \quad \varphi(\vec{k}) &= -\varphi(-\vec{k}) \quad \leftrightarrow \quad \chi_{s_1 s_2} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (\text{Spin-Triplett}). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Parität des Paarzustandes wirkt sich auch auf die Symmetrie der Energielücke aus. Unkonventionelle Supraleiter sind dadurch gekennzeichnet, dass die Energielücke eine niedrigere Symmetrie als die Fermi-Fläche aufweist. Bei d-Wellen-Paarung hat die Energielücke linienförmige Nullstellen, bei p-Wellen-Paarung punktförmige. Die Existenz der Nullstellen beeinflusst direkt das Anregungsspektrum der unkonventionellen Supraleiter: Im Gegensatz zur Situation bei vollständig ausgebildeter Energielücke können Quasiteilchen nun schon durch beliebig kleine Energieüberträge angeregt werden. Folglich zeigt die spezifische Wärme keine exponentielle Temperaturabhängigkeit, sondern $C \propto T^n$ mit $n = 2$ für linien- und $n = 3$ für punktförmige Nullstellen [78].

Die Übergangstemperatur unkonventioneller Supraleiter wird durch unmagnetische Verunreinigungen stark unterdrückt, während die Existenz magnetischer Momente Voraussetzung für das Auftreten der Supraleitung ist.

Wie oben angedeutet, kann unkonventionelle Supraleitung zusätzlich über die Art der Symmetriebrechung am supraleitenden Phasenübergang charakterisiert werden. Bei einem konventionellen Supraleiter wird in der supraleitenden Phase nur die Eichsymmetrie der Ginzburg-Landau-Theorie gebrochen. Im Gegensatz dazu zeichnet sich ein unkonventioneller supraleitender Zustand dadurch aus, dass auch z. B. die Punktgruppensymmetrie, die Inversionssymmetrie oder die Zeitumkehrsymmetrie gebrochen sein kann.

2.3.3 Schwere-Fermionen-Supraleitung

Durch die großen effektiven Massen der Quasiteilchen in Schwere-Fermionen-Systemen ist ihre kinetische Energie sehr klein und der Retardierungseffekt der Elektron-Pho-

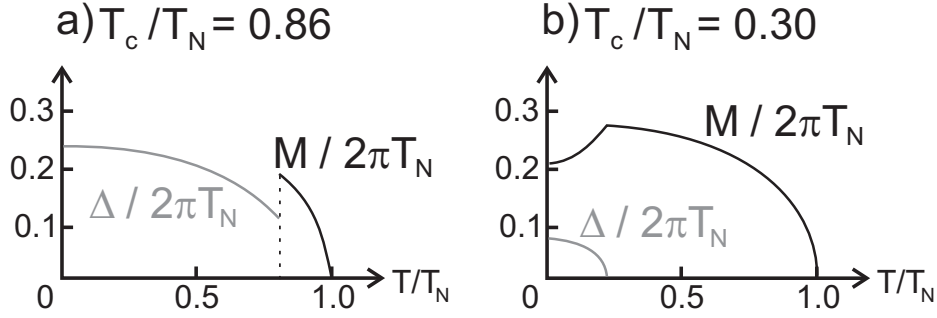


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit des supraleitenden ($\Delta/2\pi T_N$) und magnetischen ($M/2\pi T_N$) Ordnungsparameters für den isotropen s-Wellen-Paarzustand gemäß [82]. (a) Für $T_c/T_N = 0.86$ koexistieren Supraleitung und Magnetismus nicht, der Übergang in die supraleitende Phase ist erster Ordnung. (b) Für $T_c/T_N = 0.30$ wird Koexistenz erwartet, und der Übergang in die Koexistenzphase ist zweiter Ordnung.

non-Wechselwirkung stark geschwächt. Cooper-Paar-Bildung aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird somit unwahrscheinlich, genauso wie eine isotrope Energielücke, da eine Anisotropie der Energielücke bewirkt, dass die Coulomb-Abstoßung weniger wirksam ist und durch andere Paarbildungsmechanismen überwunden werden kann. Die Rolle des Ionengitters in der phononenvermittelten Kopplung muss dann von einem anderen polarisierbaren Medium übernommen werden, z. B. dem Spinsystem. Das Auftreten von Supraleitung in SFS in der Nähe von (antiferromagnetischen) QKP, wo niedrigenergetische magnetische Fluktuationen stark gehäuft auftreten, legt die Vermutung nahe, dass die Cooper-Paar-Bildung durch diese magnetischen Fluktuationen vermittelt wird. Durch theoretische Überlegungen konnte gezeigt werden [2, 3, 79], dass in der Nähe einer SDW-Instabilität anisotrope Paarzustände mit gerader Parität gegenüber isotropen Paarzuständen oder solchen mit ungerader Parität favorisiert werden. Die Cooper-Paar-Bildung wird dann vermittelt durch den Austausch von überdämpften, antiferromagnetischen Spinfluktuationen, auch Paramagnonen genannt.

In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage, ob Magnetismus und Supraleitung mikroskopisch koexistieren. Schon in [80] wurde ausgeführt, dass dies für Antiferromagnetismus prinzipiell möglich ist. Kato und Machida zeigten in [81] zunächst, dass SDW und d- bzw. p-Wellen-Supraleitung von schweren Quasiteilchen schon deshalb koexistieren können, weil das die SDW hervorrufoende Nesting an den Nullstellen des Ordnungsparameters der Supraleitung auf der Fermi-Fläche der schweren Quasiteilchen auftreten kann. Des Weiteren ist Koexistenz den in [82] angestellten Überlegungen zufolge auch für stark mit magnetischer Ordnung konkurrierende Paarzustände möglich. Hier bestimmt dann das Verhältnis T_c/T_N , ob Konkurrenz oder Koexistenz auftreten, wie in Abbildung 2.3 für den isotropen s-Wellen-Paarzustand gezeigt. Ist $T_c/T_N > 0.5$, gibt es keine Koexistenzphase, und der Übergang zwischen SDW-geordneter Phase und Supraleitung ist erster Ordnung. Bei $T_c/T_N \leq 0.3$ ist Koexistenz möglich, und der Phasenübergang in das Koexistenzgebiet ist zweiter Ordnung.

Des Weiteren untersuchten Takimoto und Moriya ein dreidimensionales anisotropes Hubbard-Modell mit Hilfe der Fluktuationsaustausch-Näherung (FLEX) und fan-

den einen Wertebereich des Anisotropieparameters, für den Supraleitung mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie mit einer inkommensurablen Spindichtewelle koexistiert [83]. Für denselben Bereich wird ein Resonanzpeak im Frequenzspektrum der Spinfluktuationen am antiferromagnetischen Wellenvektor erwartet.

Auch experimentell konnte das oben beschriebene enge Zusammenspiel von Magnetismus und Supraleitung in SFS überzeugend nachgewiesen werden. So zeigte elastische Neutronenstreuung an UPt_3 erstmals mikroskopische Koexistenz zwischen Magnetismus und Supraleitung [84], während Supraleitung in CePd_2Si_2 und CeIn_3 nur auftritt, wenn soviel hydrostatischer Druck angewendet wird, dass die langreichweitige magnetische Ordnung gerade fast verschwindet [4]. Tunnelspektroskopie und inelastische Neutronenstreuung an UPd_2Al_3 deuten darauf hin, dass die Cooper-Paar-Bildung durch magnetische Exzitonen vermittelt wird, also durch den virtuellen Austausch propagierender, kollektiver Kristallfeldanregungen im System der lokalisierten 5f-Elektronen (siehe auch Kapitel 6.2.4) [85, 86, 87, 88, 89].

3 Messmethoden und ihre experimentelle Umsetzung

Zur Untersuchung des Wechselspiels zwischen Magnetismus und Supraleitung in CeCu_2Si_2 wurden Messungen der spezifischen Wärme und der Wechselfeldsuszeptibilität sowie Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Die Neutronenstreuung als mikroskopische Messmethode erlaubt eine impulsabhängige Bestimmung magnetischer Eigenschaften, z. B. den direkten Nachweis antiferromagnetischer Ordnung, ist jedoch nicht sensitiv für das Auftreten von Supraleitung. Dies wurde daher durch Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität bestätigt. Zur spezifischen Wärme tragen wiederum alle temperaturabhängigen Phänomene bei, die die innere Energie eines Systems verändern. In diesem Kapitel werden die verwendeten Messgrößen konzeptionell sowie deren experimentelle Umsetzung erläutert.

3.1 Spezifische Wärme

3.1.1 Theorie

Die spezifische Wärme (der Ausdruck „Wärmekapazität“ wird im Folgenden synonym verwendet) ist phänomenologisch definiert als der Quotient aus der einem System zugeführten Wärmemenge δQ und der dadurch erzielten Temperaturerhöhung dT :

$$C_{x,y,\dots} = \lim_{\delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{x,y,\dots}, \quad (3.1)$$

wobei x und y für während der Messung konstant gehaltene Größen stehen. Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich bei konstant gehaltenem Volumen V folgender Zusammenhang mit der inneren Energie U :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.2)$$

Zwar werden Messungen in einem Kryostaten unter Vakuum und damit bei konstantem Druck durchgeführt, jedoch geht die Differenz $C_p - C_V$ gegen null für $T \rightarrow 0$. In dieser Arbeit werden daher die für C_V entwickelten Konzepte auf die gemessene spezifische Wärme übertragen.

Da Systeme mit großer Teilchenzahl betrachtet werden, können diese auch im Rahmen der statistischen Mechanik beschrieben werden. Hierbei wird ein System im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad durch ein kanonisches Ensemble dargestellt,

dessen Zustandssumme folgendermaßen definiert ist:

$$Z = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right). \quad (3.3)$$

Summiert wird über alle Energiezustände i . Aus dem Zusammenhang mit der Freien Energie $F = -k_B T \ln Z$ folgt für die spezifische Wärme:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 (k_B T \ln Z)}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3.4)$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärme müssen demnach alle durch die Zufuhr thermischer Energie möglichen Anregungen berücksichtigt werden. Im Folgenden werden durch verschiedene Subsysteme eines Festkörpers hervorgerufene Beiträge zur Wärmekapazität bei festem Volumen und ihre charakteristischen Temperaturabhängigkeiten besprochen, wobei für Herleitungen auf [90] und [91] verwiesen wird.

Phononen

Die Gesamtenergie der Gitterschwingungen in einem Kristall ergibt sich aus der Summe aller Phononenenergien, wobei die mittlere Phononenbesetzungszahl der Bose-Einstein-Verteilung bei chemischem Potential $\mu = 0$ genügt. Die spezifische Wärme folgt daraus zu [20]:

$$C_{\text{ph}} = \sum_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{\exp(\beta(\hbar \omega_s(\vec{k}))) - 1}. \quad (3.5)$$

Summiert wird über alle Wellenvektoren \vec{k} und Dispersionszweige s ; $\omega_s(\vec{k})$ bezeichnet die Frequenz eines Phonons mit Wellenvektor \vec{k} im Dispersionszweig s . Außerdem ist $\beta = (k_B T)^{-1}$. Bei tiefen Temperaturen lassen sich signifikante Vereinfachungen treffen. Im Debye-Modell werden nur akustische Phononenzweige betrachtet, deren Dispersionsrelation $\omega = \omega_s(\vec{k})$ durch die lineare Näherung $\omega = c_s(\hat{k})k$ ersetzt werden kann. Letztlich erhält man

$$C_{\text{ph}} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (3.6)$$

wobei R die universelle Gaskonstante und θ_D die Debye-Temperatur bezeichnet. In CeCu_2Si_2 beträgt diese rund 200 K [92]. Da die Messungen im Rahmen dieser Arbeit bei $T \leq 4$ K durchgeführt wurden, wurde der Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme bei der Auswertung vernachlässigt.

Elektronen im Metall

In der Näherung unabhängiger Elektronen ist der Grundzustand des elektronischen Systems dadurch gekennzeichnet, dass die möglichen Zustände mit Energien $E(\vec{k})$ beginnend beim tiefsten sukzessive bis zur Fermi-Energie E_F mit jeweils zwei Elektronen, die unterschiedliche Spins tragen, aufgefüllt werden. Daraus ergibt sich die innere Energie als Summe der Energien der Elektronenzustände multipliziert mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E) = (\exp(\beta(E - \mu)) + 1)^{-1}$. Geht man im Limes

unendlich großer Systeme in die Integraldarstellung über, erhält man für die Energiedichte $u = U/V$:

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) E f(E) dE, \quad (3.7)$$

wobei $g(E)dE$ die Anzahl der Elektronenzustände im Energiebereich von E bis $E+dE$ angibt, und $g(E)$ für $E > 0$ folgenden Ausdruck annimmt, der die Elektronenmasse m_e und den Betrag des Wellenvektors k bei Energie E enthält:

$$g(E) = \frac{m_e k(E)}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{m_e}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}. \quad (3.8)$$

Aus der Fermi-Dirac-Verteilung folgt, dass zum Energiegewinn des elektronischen Systems bei Temperaturerhöhung, und damit zur spezifischen Wärme, nur Elektronen mit Energien im Bereich von $\approx k_B T$ unterhalb von E_F , die in Zustände im Bereich von $\approx k_B T$ oberhalb von E_F angeregt werden, beitragen. Mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung kann das Integral aus Gleichung 3.7 ausgewertet werden [20], und die spezifische Wärme des wechselwirkungsfreien Elektronengases für $T \ll T_F = E_F/k_B$ ist

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} V k_B^2 T g(E_F) = \frac{k_B^2}{3\hbar^2} V k_F m_e T = \gamma T. \quad (3.9)$$

Auch für korrelierte Elektronen, die der LFF-Theorie genügen, gilt die lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Allerdings vergrößert sich durch die Renormierung der Quasiteilchenmasse m^* der Vorfaktor γ aus Gleichung 3.9 um m^*/m_e .

Supraleitung

Im Rahmen der BCS-Theorie (siehe Abschnitt 2.3.1) führt die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen zu einem aus Cooper-Paaren mit entgegengesetztem Impuls gebildeten Grundzustand, der von den angeregten Zuständen durch eine Energielücke Δ_0 getrennt ist. Zur Herleitung der spezifischen Wärme wird wieder Gleichung 3.7 herangezogen. Die Zustandsdichte eines Supraleiters mit isotroper Energielücke hat folgende Form [72]:

$$g(E) = \begin{cases} 0 & E < \Delta_0 \\ g_n(E_F) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} & E > \Delta_0 \end{cases}. \quad (3.10)$$

Ist die Energielücke nicht isotrop, sondern hat eine linienförmige Nullstelle gemäß $\Delta_{\vec{k}} = \Delta_0 \cos \vartheta$, wird die Zustandsdichte zu

$$g(E_{\vec{k}}) = g_n(E_F) \frac{E}{\Delta_0} \cdot \begin{cases} \frac{\pi}{2} & E < \Delta_0 \\ \arcsin\left(\frac{\Delta_0}{E}\right) & E > \Delta_0. \end{cases} \quad (3.11)$$

Für die spezifische Wärme erhält man letztlich bei isotroper Energielücke:

$$C_s = g_n(E_F) k_B \left(\frac{\Delta_0}{k_B T} \right)^2 \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right), \quad (3.12)$$

also den für Anregungen über eine vollständige Lücke erwarteten Exponentialterm. Für das Verhältnis der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand zu der im normalleitenden bei der Übergangstemperatur T_c ergibt sich daraus in einem Temperaturbereich von etwa $0.15 T_c$ bis $0.4 T_c$ die Näherung [75, 90]:

$$\frac{C_s}{\gamma_n T_c} \approx 8.5 \exp \frac{-1.44 T_c}{T}. \quad (3.13)$$

Im Temperaturbereich von etwa $0.08 T_c$ bis $0.15 T_c$ gilt:

$$\frac{C_s}{\gamma_n T_c} \approx 26 \exp \frac{-1.62 T_c}{T}. \quad (3.14)$$

Der normierte Sprung der spezifischen Wärme bei T_c hat den Wert:

$$\frac{C_s(T_c) - \gamma_n T_c}{\gamma_n T_c} = 1.43. \quad (3.15)$$

Im Gegensatz dazu gilt für die spezifische Wärme eines Supraleiters, dessen Energielücke Nullstellen hat, bei $T \ll T_c$ [78]:

$$C_s \propto T^n, \quad (3.16)$$

$$C_s \propto \begin{cases} T & \text{ohne Lücke} \\ T^2 & \text{linienförmige Nullstellen} \\ T^3 & \text{punktförmige Nullstellen.} \end{cases} \quad (3.17)$$

Der normierte Sprung der spezifischen Wärme ist im Allgemeinen kleiner als 1.43.

Im Vortex- oder gemischten Zustand eines Typ-II-Supraleiters enthält die spezifische Wärme zusätzlich zum Anteil aus Gleichung 3.12 oder 3.16 noch einen magnetfeldabhängigen Beitrag aufgrund von Anregungen im Vortexkern, der linear in T ist, und einen ebenfalls magnetfeldabhängigen Beitrag aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Vortices, der eine T^3 -Abhängigkeit zeigt [93]:

$$C_{\text{Vortex}} = C_s + \gamma_{\text{Vortex}}(B)T + \beta_{\text{Vortex}}(B)T^3. \quad (3.18)$$

Antiferromagnetische Spinwellen

Die Elementaranregungen eines Spinsystems sind quantisiert. Wie bei Phononen niedriger Frequenz zeigt die Dispersionsrelation der Spinwellen (Magnonen) in einem isotropen Antiferromagneten eine lineare Abhängigkeit vom Betrag des Wellenvektors k , während sie in einem Ferromagneten von k^2 abhängt. Für antiferromagnetische Magnonen ergibt sich die spezifische Wärme analog zu der für Phononen zu

$$C_{\text{AF}} = z_{\text{AF}} R \left(\frac{k_B T}{2S|J|} \right)^3. \quad (3.19)$$

Dabei ist z_{AF} eine kristallstrukturabhängige Konstante, S der Betrag des Spins und $|J|$ die Austauschkopplungskonstante. Hat das Spinwellenspektrum eine Anregungslücke Δ_{AF} , muss Gleichung 3.19 um einen exponentiellen Term erweitert werden:

$$C_{\text{AF}} \propto T^3 \exp \left(\frac{\Delta_{\text{AF}}}{k_B T} \right). \quad (3.20)$$

Spinfluktuationen

Einige Systeme mit aufgrund von starken lokalisierten Spinfluktuationen gegenüber der Pauli-Suszeptibilität deutlich erhöhter Spinsuszeptibilität weisen in C/T einen Term proportional zu $(T/T_{\text{sf}})^2 \ln(T/T_{\text{sf}})$ auf [48, 94, 95], wobei in einem Kondo-Gitter die Spinfluktuationstemperatur $T_{\text{sf}} = (\tilde{C}/2)\chi(0)$ über die Curie-Konstante \tilde{C} des freien Ions und die Suszeptibilität bei $T = 0$, $\chi(0)$, definiert ist [96]. In UPt_3 ist das Auftreten eines Terms in der Wärmekapazität $C \propto T^3 \ln(T/T_{\text{sf}})$ bei Temperaturen $T > T_c$ konsistent mit der Beobachtung antiferromagnetischer, kurzreichweitiger Korrelationen in Neutronenstreuungsmessungen [97, 98].

Quantenkritische Phänomene - Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten

Für Systeme in der Nähe quantenkritischer Punkte wird ein dem einer Landau-Fermi-Flüssigkeit nicht entsprechendes Verhalten der spezifischen Wärme vorhergesagt, das als Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten bezeichnet wird (siehe Abschnitt 2.2.3). Anstatt des konstanten Vorfaktors γ des Terms, der linear von der Temperatur abhängt, erwartet man für QKP vom SDW-Typ mit drei- oder zweidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen:

$$C_{\text{NFF}}/T \propto \begin{cases} \gamma_0 - a\sqrt{T} & \text{AFM, } d = 3 \\ \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) & \text{AFM, } d = 2. \end{cases} \quad (3.21)$$

Systeme mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen zeigen bei Temperaturen oberhalb des quantenkritischen Regimes mit $C/T = \gamma_0 - a\sqrt{T}$ ebenfalls eine logarithmische Temperaturabhängigkeit in einem bestimmten Temperaturbereich [54].

Nukleare magnetische Momente

Besitzt ein Atomkern einen von null verschiedenen Kernspin \vec{I} , wird beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds \vec{B} die $(2I+1)$ -fache Entartung der Energieniveaus des Kerns aufgehoben. Die Betrachtung des einfachsten Falls $I = 1/2$, das heißt Aufspaltung in zwei Niveaus mit Abstand ΔE , zeigt, dass nur für $T \approx \Delta E/k_B$ Übergänge zwischen den Niveaus zu erwarten sind, da für $T \ll \Delta E/k_B$ das höhere Niveau fast nicht und bei $T \gg \Delta E/k_B$ beide Niveaus gleich bevölkert sind. Dies führt zu einem Maximum der spezifischen Wärme bei $T \approx \Delta E/k_B$, der nuklearen Schottky-Anomalie [99]:

$$C_{\text{nuk}} = R \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right)^2}. \quad (3.22)$$

Dabei ist ΔE im Allgemeinen sehr klein, und bei Messungen bei $T \geq 50 \text{ mK}$ gilt $T \gg \Delta E/k_B$, so dass sich nur die Hochtemperaturflanke der nuklearen Schottky-Anomalie bemerkbar macht:

$$C_{\text{nuk}} = \frac{\alpha_0 B_{\text{eff}}^2}{T^2}, \quad (3.23)$$

wobei B_{eff} das effektive Magnetfeld am Kernort bezeichnet, zu dem neben dem äußeren angelegten auch innere Magnetfelder beitragen [100], und α_0 ein Proportionalitätsfaktor ist, der sich berechnen lässt aus der Avogadrozahl N_A , dem nuklearen Magneton μ_N und dem nuklearen gyromagnetischen Faktor g_N gemäß:

$$\alpha_0 = \frac{N_A \mu_N^2 g_N^2}{3k_B} I(I+1). \quad (3.24)$$

Für CeCu_2Si_2 gilt $\alpha_0 = 6.438 \cdot 10^{-6} \text{ J K/T}^2 \text{ mol}$, und für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ ist $\alpha_0 = 6.440 \cdot 10^{-6} \text{ J K/T}^2 \text{ mol}$. Den größten Beitrag zu α_0 liefern dabei die beiden Cu-Atome pro Formeleinheit mit $\alpha_0(2 \cdot \text{Cu}) = 6.406 \cdot 10^{-6} \text{ J K/T}^2 \text{ mol}$.

3.1.2 Experiment

Ziel des im Rahmen dieser Arbeit realisierten Messaufbaus ist es, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Proben großer Masse ($m \approx 1 \text{ g}$) bei Temperaturen von $0.05 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$ in Magnetfeldern bis 8 T zu bestimmen. Die Notwendigkeit, große Proben zu untersuchen, ergibt sich aus der starken Stöchiometrieabhängigkeit der Grundzustandseigenschaften von CeCu_2Si_2 . Diese erfordert es, die Wärmekapazität an genau denselben Proben zu messen, an denen auch die Neutronenstreuexperimente durchgeführt werden, um eine optimale Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Der Probenhalter und die Mess-Software beruhen auf der in [101] beschriebenen quasiadiatischen Heizpulsmethode mit Untergrundheizung. Diese ergibt sich aus der Definition der spezifischen Wärme gemäß Gleichung 3.1, das heißt, einer möglichst gut vom Wärmebad entkoppelten Probe wird eine Wärmemenge zugeführt und die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung gemessen. Um Wärmeverluste zu kompensieren und die Probentemperatur nach dem Heizpuls konstant zu halten, wird eine Untergrundheizung angewendet.

Die Messanordnung, dargestellt in Abbildung 3.1, ist zur Verwendung in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten K100 mit supraleitendem 8 T-Magneten der Firma Oxford Instruments vorgesehen. Dieser ist mit einer Entkoppelstufe unterhalb der Mischkammer ausgestattet, die sich in der kompensierten Zone des Magneten ($B = 0$) befindet, und auf der ein Germanium- und ein Cernox-Thermometer sowie ein Heizer ($R \approx 200 \Omega$) angebracht sind. Um möglichst adiabatische Bedingungen zu schaffen, wird die Probe mit GE 7031 auf eine Silberplatte der Dicke 0.2 mm und Masse 0.27 g geklebt, die mit 0.06 mm dicker Angelsehne aus Nylon in einem Silberring verspannt ist. Dieser Silberring ist mittels eines 0.2 mm dicken Silberdrahts thermisch gut an die Entkoppelstufe angekoppelt und nimmt fast instantan deren Temperatur an. Auf der Unterseite der Silberplattform ist ein RuO_2 -SMD-Chip ($R \approx 1.8 \text{ k}\Omega$ bei Raumtemperatur) angebracht, der von $T = 48 \text{ mK}$ bis $T = 4 \text{ K}$ gegen das Ge-Thermometer kalibriert wurde. Auf die Probe wird ein Heizer ($R \approx 10 \text{ k}\Omega$) geklebt, der, wie das Probenthermometer, mit 0.06 mm dicken NbTi-Drähten in CuNi-Matrix mit einem Stecker verbunden ist. Hier werden supraleitende Drähte verwendet, um die Kopplung an das Wärmebad zu minimieren. Ein weiteres RuO_2 -Thermometer sowie ein zusätzlicher Heizer, der jedoch nicht zur Anwendung kam, befinden sich auf dem Ring. Diese sind mit 0.1 mm dicken Cu-Drähten verdrahtet. Die Ankopplung der Probe an den Ring nur durch Angelsehne

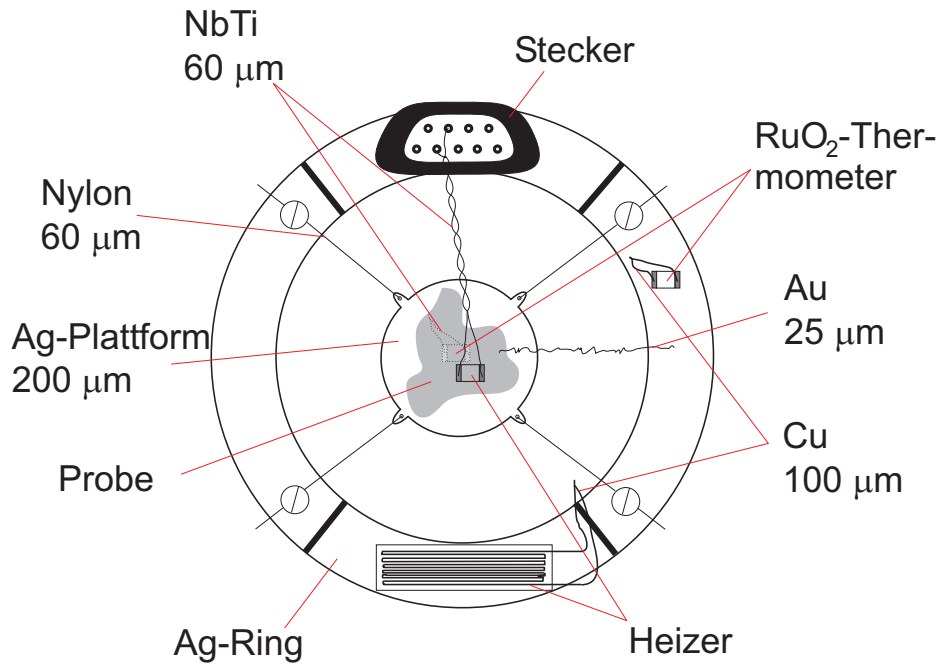


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Probenhalters zur Messung der spezifischen Wärme großer Proben mittels der quasiadiabatischen Heizpulsmethode. Die Probe befindet sich auf einer Silberplattform, die mit dünnen Nylonfäden in einem Silberring verspannt ist.

und supraleitende Drähte mit Matrix erwies sich als nicht ausreichend, um Temperaturen unterhalb 1 K zu erreichen. Daher wird ein definiertes Wärmeleck zwischen Probe und Ring in Form eines (bei Proben mit Masse $m < 1.5$ g) oder zweier Golddrähte mit Durchmesser 0.025 mm eingeführt, wodurch Temperaturen unterhalb 48 mK problemlos erreicht werden können. Wird der Unterschied zwischen Proben- und Ringtemperatur im Laufe einer Messung zu groß, bedingt das Wärmeleck jedoch Verluste, die nicht mehr durch die Untergrundheizung ausgeglichen werden können. Das hat zur Folge, dass die Absolutwerte der spezifischen Wärme verfälscht werden. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird eine bei tiefster erreichbarer Temperatur startende Mess-Sequenz nur bis typischerweise $T \approx 0.6$ K durchgeführt. Danach wird mittels des Heizers auf der Entkoppelstufe die Temperatur des Rings auf einen konstanten Wert erhöht, zum Beispiel $T \approx 0.5$ K, und, nach Relaxation der Proben- zur Ringtemperatur, eine neue Mess-Sequenz zu höheren Temperaturen begonnen. Der Temperaturbereich, in dem eine Messung ohne Nachführen der Ringtemperatur möglich ist, hängt von der Größe des Wärmelecks ab und unterscheidet sich daher von Probe zu Probe leicht.

Gleichzeitig mit dem Messaufbau für große Proben kann eine sehr ähnliche Anordnung zur Messung der spezifischen Wärme in Druckzellen verwendet werden.

Das Messprinzip soll im Folgenden nur kurz erläutert werden, für Details wird auf [101] verwiesen. Durch einen Heizpuls $P_h = I_h U_h$ von fester Dauer ($\Delta t = 5$ s) wird der Probe eine definierte Wärmemenge zugeführt. Die Stromstärke I_h durch den Probenheizer wird für jeden Puls gemäß der vorgegebenen Temperaturerhöhung pro Messpunkt (meist $\Delta T/T_0 = 0.02$) von der Mess-Software berechnet. Die über den Heizer abfallende Spannung U_h wird jeweils mit einem Multimeter bestimmt. Die Un-

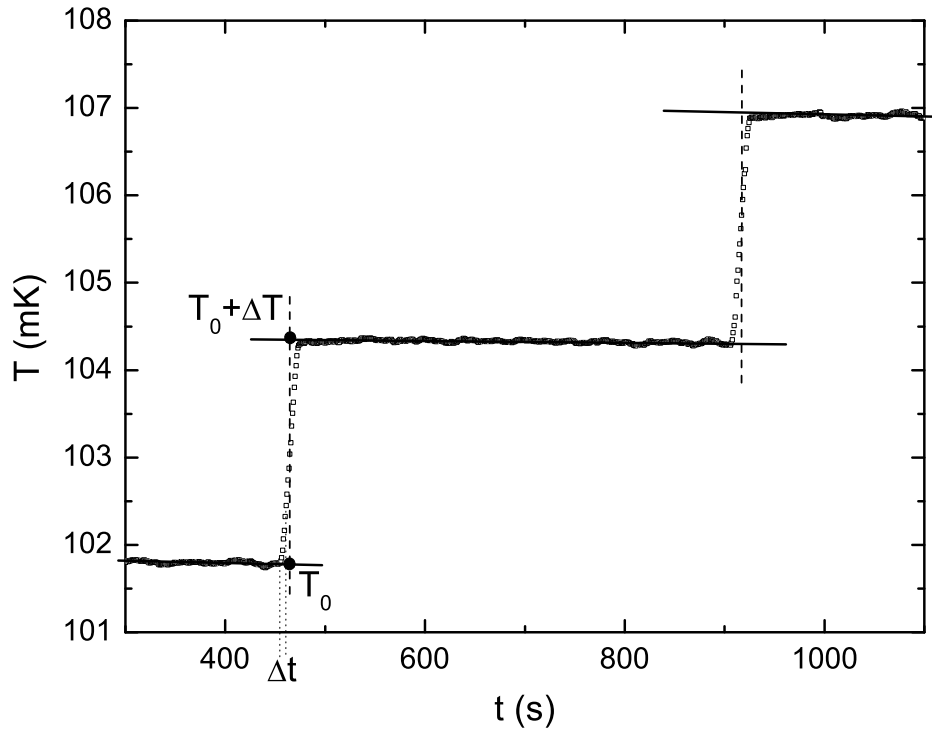


Abbildung 3.2: Zeitabhängigkeit der mit dem Proben-thermometer gemessenen Temperatur bei einer Heizpulslänge $\Delta t = 5$ s. Nach Abschalten des Heizpulses wird die Temperatur durch eine Untergrundheizung möglichst konstant gehalten. Der Temperaturverlauf kann so linear zu $T = T_0 + \Delta T$ extrapoliert werden.

tergrundheizung $P_u = I_u U_u$, die sofort nach Abschalten des Pulses einsetzt, ist so berechnet, dass die Proben-temperatur über einen Zeitraum, der deutlich länger als alle Relaxationszeiten sein sollte ($t > 6$ min), konstant bleibt. Der Temperatur-Zeit-Verlauf kann dann linear angepasst und die Temperaturerhöhung ΔT durch die der Probe effektiv zugeführte Heizleistung $\Delta P = P_h - P_u$ ermittelt werden. Bei Versuchen, den Temperatur-Zeit-Verlauf durch exponentielles Anpassen realistischer zu interpolieren, werden äquivalente Ergebnisse erzielt. Die lineare Anpassung wird bevorzugt, da sich diese als robuster gegenüber Temperaturschwankungen auslösenden Störungen, zum Beispiel mechanischen Vibrationen, erwiesen hat. Unter der Voraussetzung, dass die thermische Leitfähigkeit zwischen Plattform und Wärmebad viel kleiner ist als die zwischen Plattform und Probe, ergibt sich die spezifische Wärme des Gesamtsystems Probe+Plattform bei $T = T_0 + \Delta T/2$ (Abbildung 3.2) zu:

$$C = \frac{\Delta P \Delta t}{\Delta T}. \quad (3.25)$$

Addenda

Der Aufbau des Probenhalters bringt es mit sich, dass die gemessene spezifische Wärme immer auch die Wärmekapazität der Silberplattform, des Thermometers, des Heizers, der Drähte, des Klebers etc. enthält. Um die spezifische Wärme der Probe zu extrahieren, müssen diese als Addenda bezeichneten, zusätzlichen Beiträge bestimmt und

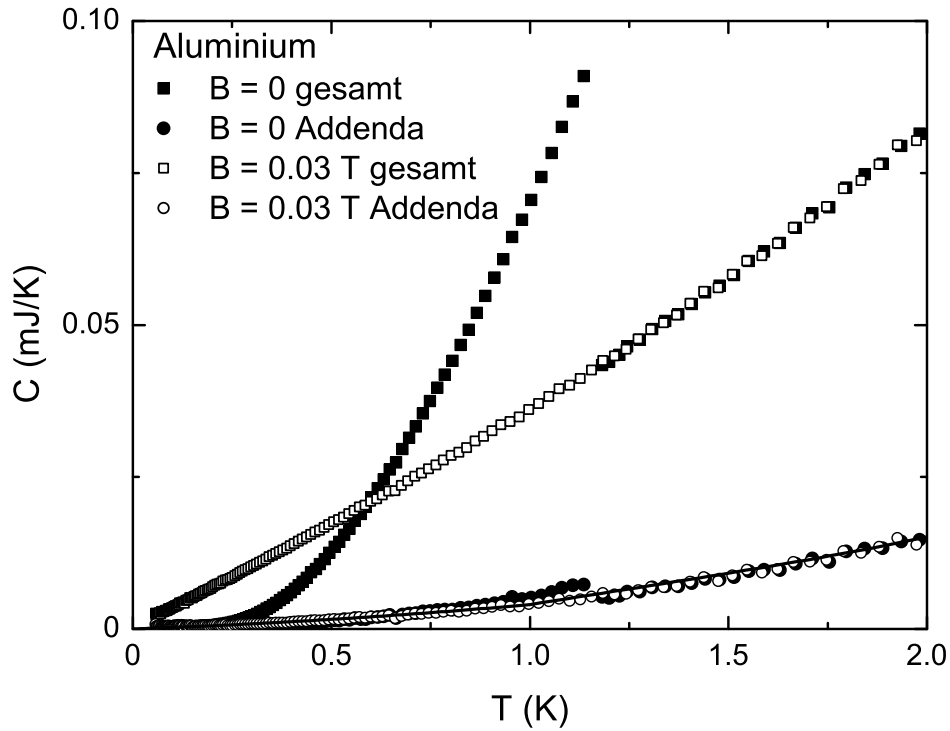


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C von Aluminium im unter- (volle Symbole) und überkritischen (offene Symbole) Magnetfeld und die daraus durch Subtraktion der Literaturdaten erhaltenen Addenda (siehe Text). Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Polynoms an die Addenda.

subtrahiert werden. Messungen der leeren Plattform zeigten, dass sich die Addenda im Bereich der Auflösung der Messanordnung bewegen ($C \approx 10^{-7} \text{ J/K}$). Um auch gleich die Thermometerkalibrierung überprüfen zu können, wurde eine Aluminiumprobe der Masse $m = 0.628 \text{ g}$ bei verschiedenen Magnetfeldern bis 8 T untersucht. Zum einen ist die spezifische Wärme von Aluminium aus der Literatur wohlbekannt [102], zum anderen zeigt Aluminium einen supraleitenden Übergang bei $T = 1.16 \text{ K}$, anhand dessen sich die Kalibrierung kontrollieren lässt. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch Messungen der Gesamtwärmekapazität bei $B = 0$ und $B = 0.03 \text{ T} > B_c$ sowie die Addenda, also die Gesamtwärmekapazität nach Subtraktion der Literaturdaten von Aluminium gemäß [102], dargestellt. Die aus Messungen im Null- und im Magnetfeld gewonnenen Addenda stimmen bei $T < 0.9 \text{ K}$ und $T > 1.2 \text{ K}$ überein. Im Bereich $0.9 \text{ K} < T < 1.2 \text{ K}$ sind die Addenda bei $B = 0$ größer als bei $B = 0.03 \text{ T}$ und weisen bei T_c der Aluminiumprobe eine Diskontinuität auf. Diese wird allerdings nicht durch eine ungenaue Thermometerkalibrierung hervorgerufen, da sich die aus den Mess- und Literaturdaten ermittelten Übergangstemperaturen auf $\pm 2 \text{ mK}$ gleichen, sondern eher durch leicht fehlerhafte Absolutwerte der gemessenen spezifischen Wärme bei starken Änderungen, wie zum Beispiel rund um scharfe Phasenübergänge. Bei $T = 50 \text{ mK}$ bewegen sich die Addenda in der Größenordnung von 10^{-7} J/K , bei $T = 4 \text{ K}$ von $5 \cdot 10^{-5} \text{ J/K}$. Abbildung 3.4 verdeutlicht, dass dies im Vergleich zur Wärmekapazität von CeCu_2Si_2 sehr klein ist. Bei allen Temperaturen trägt die Addenda weniger als 0.5% zur gemessenen

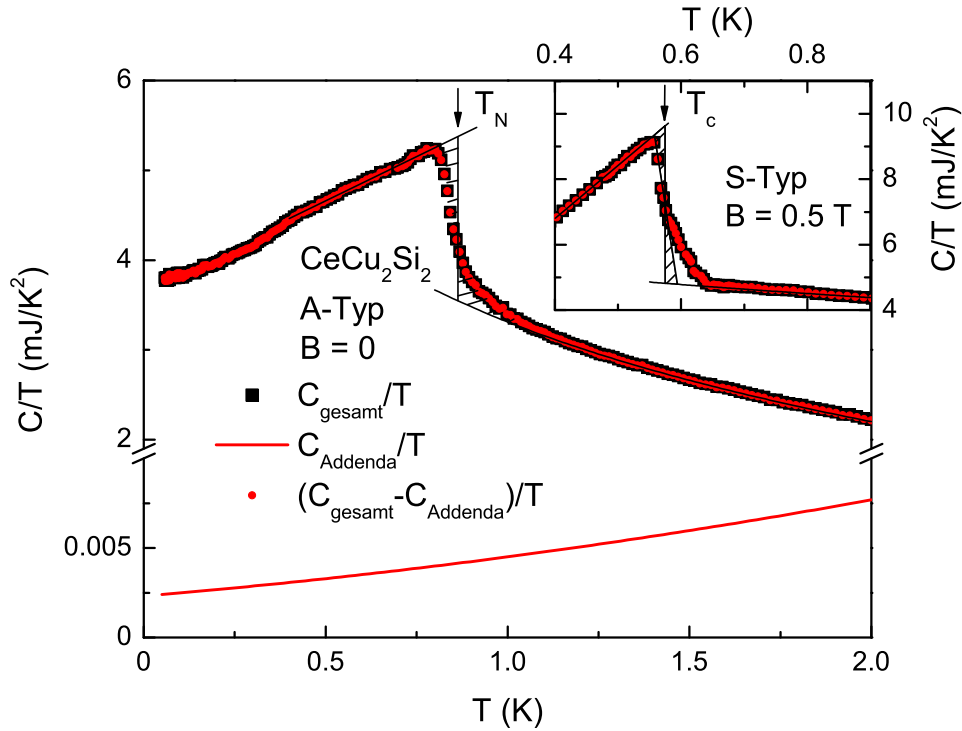


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der an CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $B = 0$ gemessenen, durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T , die Addenda enthaltend (schwarze Symbole) und mit subtrahierter Addenda (rote Symbole). Beide Kurven unterscheiden sich weniger als 0.5 % voneinander. Die rote durchgezogene Linie kennzeichnet die Addenda. Die Phasenübergangstemperatur T_N wird anhand der Gleichheit der schraffierten Flächen bestimmt (siehe Text). Das Inset zeigt eine Detaildarstellung der bei $B = 0.5$ T gemessenen, durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs mit und ohne Abzug der Addenda. Bei der Konstruktion der Gleichheit der schraffierten Flächen, anhand derer die Phasenübergangstemperatur T_c bestimmt wird, wird die im Übergangsbereich auftretende Schulter nicht berücksichtigt.

nen Gesamtwärmekapazität bei. Dennoch wurde der bei $B = 0.03$ T ermittelte Beitrag polynomiell angepasst und von allen im Folgenden gezeigten Messkurven subtrahiert.

Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Abbildung 3.4 demonstriert außerdem am Beispiel von CeCu_2Si_2 des A-Typs und des S-Typs die Bestimmung der magnetischen oder supraleitenden Übergangstemperaturen (T_N oder T_c) mit Hilfe der Entropiebalance. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung äußert sich theoretisch in der spezifischen Wärme durch einen endlichen Sprung bei T_N oder T_c (sogenannte λ -förmige Anomalie). Die Entropie bleibt dabei stetig. Durch verschiedene Proben- und Messeffekte ist dieser Übergang in der Realität über einen Temperaturbereich um die kritische Temperatur herum verbreitert. Um eine Übergangstemperatur festzulegen, wird der verbreiterte Sprung durch Extrapolation der Messdaten so idealisiert, dass die durch Verbreiterung unterhalb der Übergangs-

temperatur verlorene Entropie oberhalb wieder ausgeglichen wird. Da

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT, \quad (3.26)$$

entspricht dies der Gleichheit der schraffierten Flächen in Abbildung 3.4. Bei CeCu_2Si_2 des S-Typs scheint der supraleitende Phasenübergang eine Schulter zu haben, die zur Bestimmung von T_c außer Betracht gelassen wurde, wie im Inset gezeigt.

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung erwartet man hingegen, dass die spezifische Wärme am Phasenübergang divergiert. Als Übergangstemperatur wird hier die Temperatur festgelegt, bei der die gemessene Wärmekapazität maximal ist.

Abzug des Beitrags der nuklearen Schottky-Anomalie

Wie in Abschnitt 3.1.1 schon angeklungen, tragen nukleare magnetische Momente mit einem Term, der proportional zum Quadrat des effektiven Magnetfelds am Kernort B_{eff} ist, zur spezifischen Wärme bei (Gleichung 3.23). Um Aussagen über die elektronische Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen treffen zu können, muss dieser Beitrag von der gemessenen spezifischen Wärme abgezogen werden. Die Schwierigkeit hierbei besteht darin, dass das effektive und das äußere, angelegte Magnetfeld B nicht übereinstimmen. Unter der Annahme, dass sich B_{eff} und B durch einen für alle Proben und äußeren Magnetfelder konstanten Faktor voneinander unterscheiden [55], wurde B_{eff} anhand der Messungen bei $B = 8 \text{ T}$ an CeCu_2Si_2 des S-Typs und des A-Typs bestimmt, da diese keinen Phasenübergang aufweisen und daher einfacher angepasst werden können. Abbildung 3.5 zeigt die an A-Typ- CeCu_2Si_2 gemessene Temperaturabhängigkeit von C/T , an die zwischen 0.08 K und 2.0 K der Ausdruck

$$\frac{C}{T} = \alpha_0 \frac{B_{\text{eff}}^2}{T^3} + \gamma_0^* - a\sqrt{T} \quad (3.27)$$

angepasst wurde. Mit $\alpha_0 = 6.438 \cdot 10^{-6} \text{ J K/T}^2 \text{ mol}$ folgen daraus die Fitparameter $B_{\text{eff}} = 8.162 \text{ T}$, $\gamma_0^* = 1.353 \text{ J/mol K}^2$ und $a = 0.572 \text{ J/mol K}^{5/2}$. Zieht man den so bestimmten nuklearen Beitrag $\alpha_0 B_{\text{eff}}^2/T^3$ von der gemessenen, durch T dividierten spezifischen Wärme ab, zeigt sich, dass C/T unterhalb von etwa 0.15 K konstant wird. Ein geschlossener Fit mit Gleichung 3.27 über den gesamten Temperaturbereich erscheint daher für die Bestimmung von B_{eff} nicht ideal. Stattdessen wird die Anpassung von Gleichung 3.27 zwischen 0.08 mK und 1.0 K wiederholt, wobei unterhalb von 0.15 K $a = 0$ gesetzt und B_{eff} über den gesamten Temperaturbereich global gefittet wird. Auf diese Weise erhält man folgende Fitparameter: $\gamma_0^*(T < 150 \text{ mK}) = 1.119 \text{ J/mol K}^2$, $\gamma_0^*(T > 150 \text{ mK}) = 1.361 \text{ J/mol K}^2$, $a(T > 150 \text{ mK}) = 0.580 \text{ J/mol K}^{5/2}$ und $B_{\text{eff}} = 8.423 \text{ T}$. Daraus folgt, dass das effektive Feld am Kernort um einen Faktor 1.053 gegenüber dem angelegten Feld erhöht ist. Im Inset zu Abbildung 3.5 ist die Anwendung dieses Faktors bei $B = 2 \text{ T}$ dargestellt. Das Vorgehen für S-Typ- CeCu_2Si_2 ist analog, und man erhält $B_{\text{eff}}/B = 1.052$. Für alle anderen Magnetfelder und Proben wird daher im Folgenden $B_{\text{eff}}/B = 1.053$ angenommen.

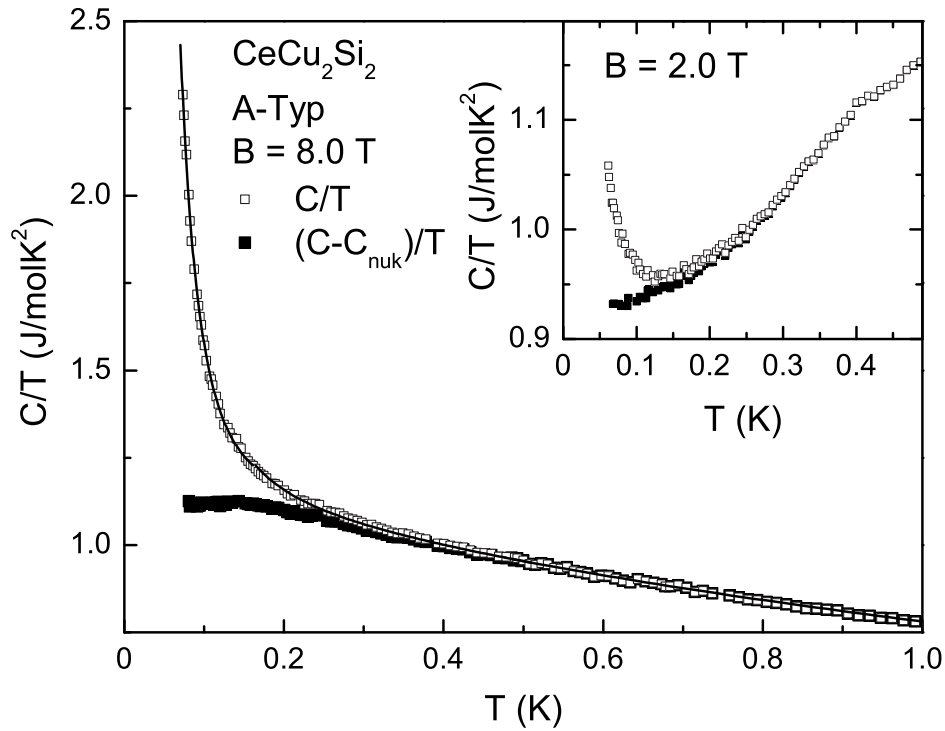


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T von CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $B = 8.0$ T (Inset: $B = 2.0$ T) einschließlich des nuklearen Beitrags (offene Symbole) und nach dessen Subtraktion (volle Symbole). Die durchgezogene Linie zeigt den Fit der Daten zur Bestimmung des effektiven Felds (siehe Text).

3.2 Wechselfeldsuszeptibilität

Ein Kennzeichen des supraleitenden Zustands ist der Diamagnetismus, das heißt, das induzierte magnetische Moment ist dem angelegten Magnetfeld entgegengesetzt gerichtet, und die magnetische Suszeptibilität $\chi = dM/dB$ ist negativ. Der supraleitende Phasenübergang geht also mit einer starken Änderung der Suszeptibilität einher. Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität wurden im Rahmen dieser Arbeit entweder in situ während der Neutronenstreuexperimente durchgeführt, um Änderungen der magnetischen Intensität direkt mit dem Einsetzen der Supraleitung korrelieren zu können, oder, wie im Fall $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$, im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten, um zu überprüfen, ob ein in der spezifischen Wärme auftretender Übergang supraleitender Natur ist.

Die hierzu verwendete Messanordnung wurde von Enrico Faulhaber entwickelt [103]. Sie folgt im Wesentlichen dem klassischen Suszeptometer-Aufbau: Eine Primärspule aus supraleitendem NbTi-Draht wird von einem Wechselstrom durchflossen und erzeugt so ein zeitlich veränderliches Magnetfeld. Dieses Anregungsfeld induziert in einer Sekundärspule aus Kupferdraht eine Spannung U_0 , die von einer baugleichen, antiseriell geschalteten zweiten Sekundärspule kompensiert wird. Beim klassischen Aufbau befindet sich nun die Probe in einer der Sekundärspulen, Signalspule genannt. Das Wechselfeld ändert die Magnetisierung der Probe, wodurch in der Signalspule eine

zusätzliche, nicht kompensierte Spannung U_P induziert wird, die der Suszeptibilität der Probe proportional ist.

Um diesen Aufbau im Hinblick auf die Verwendung während Neutronenstreuexperimenten zu optimieren, ist die Probe außerhalb des Spulensystems angebracht, also oberhalb der Signalspule. Das Spulensystem ist mit einer Neutronenabschirmung aus Bornitrid versehen. Im Gegensatz zur klassischen Anordnung ist im verwendeten Messaufbau das Anregungsfeld am Probenort stark inhomogen, und der effektive Füllfaktor reduziert. Zusätzlich ist die Kompensation von U_0 nicht perfekt. Diese Einschränkungen machen es nötig, die mit einem Lock-in-Verstärker gemessene Spannung über der Signalspule bei $T > T_c$ elektronisch zu null zu kompensieren, um ein problemlos detektierbares Signal beim Übergang in den supraleitenden Zustand zu erhalten. Zusätzlich wird das Signal mit Hilfe eines Bandpasses gefiltert. Dieses Vorgehen erlaubt die Bestimmung von T_c anhand der starken Spannungsänderung am diamagnetischen Übergang; die Absolutwerte der magnetischen Suszeptibilität sind so allerdings nicht zugänglich.

3.3 Neutronenstreuung

Seine Eigenschaften machen das Neutron zur idealen Sonde für die Erforschung von Struktur und Dynamik von Festkörpern: Zum einen ist die De-Broglie-Wellenlänge thermischer Neutronen in der Größenordnung der atomaren Abstände, was die Erforschung von Kristallstrukturen zulässt. Zweitens haben Neutronen aufgrund der fehlenden Coulomb-Abstoßung große Eindringtiefen, was auch komplexe Probenumgebungen ermöglicht. Zum anderen ist die Energie thermischer Neutronen ähnlich der vieler Anregungen in Festkörpern, z. B. Phononen, weshalb die Differenz zwischen der Energie der einfallenden und an den Anregungen gestreuten Neutronen sehr groß und daher leicht auflösbar ist. Des Weiteren haben Neutronen ein magnetisches Moment und liefern damit einen mikroskopischen Zugang zu magnetischen Strukturen und Anregungen. Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der nuklearen und magnetischen Neutronenstreuung angerissen; für ausführliche Darstellungen wird auf [104, 105, 106, 107] verwiesen.

3.3.1 Theorie

Die Anzahl der pro Zeiteinheit in ein Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Neutronen, normiert auf den Neutronenfluss, wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ angegeben. Dieser ist proportional zur Anzahl der Übergänge pro Zeiteinheit vom Anfangszustand \vec{k}_i, λ_i in den Endzustand \vec{k}_f, λ_f , wobei $\hbar\vec{k}$ den Impuls des Neutrons und λ den Zustand des Streuers kennzeichnen. Durch Anwendung von Fermis Goldener Regel und unter Berücksichtigung der Energieerhaltung im Streuprozess $E = E_i - E_f = E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i}$ erhält man ein grundlegendes Ergebnis für den doppelt-differentiellen

Wirkungsquerschnitt mit unpolarisierten Neutronen:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\vec{k}_i, \lambda_i \rightarrow \vec{k}_f, \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \left\langle \vec{k}_f \lambda_f \left| \tilde{V} \right| \vec{k}_i \lambda_i \right\rangle \right|^2 \delta(E + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}). \quad (3.28)$$

Dabei ist m_n die Masse des Neutrons und \tilde{V} das Wechselwirkungspotential zwischen Neutron und Probe.

Um $d^2\sigma/d\Omega dE$ für einen bestimmten Streumechanismus zu berechnen, muss also das Übergangsmatrixelement mit dem jeweiligen Potential ausgewertet werden. Für die kurzreichweitige nukleare Streuung ist dies zum Beispiel das Fermi-Pseudopotential:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (3.29)$$

mit der Streulänge des Kerns j , b_j , sowie der Position des Neutrons, \vec{r} , und des Kerns j , \vec{R}_j . Nun stellt die nukleare Streuung von Neutronen eine starke Störung dar, das heißt, die Bedingung für die Anwendung von Fermis Goldener Regel, die auf Störungstheorie erster Ordnung basiert, ist nicht erfüllt. Allerdings wird durch Auswertung des Wirkungsquerschnitts unter Berücksichtigung von Fermis Goldener Regel und des Pseudopotentials das korrekte Ergebnis erzielt, nämlich isotrope Streuung im Falle eines einzelnen ortsfesten Kerns.

Der Wirkungsquerschnitt setzt sich aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammen. Kohärente Streuung entsteht durch Korrelationen zwischen den Positionen unterschiedlicher Kerne zu verschiedenen Zeiten, während die Streuung durch Korrelationen zwischen den Positionen desselben Kerns zu verschiedenen Zeiten inkohärent ist. Der kohärente nukleare Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann zu:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{nuk}}^{\text{koh}} = N \frac{k_f}{k_i} (\bar{b})^2 \underbrace{\frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt}_{=S(\vec{Q},\omega)}, \quad (3.30)$$

wobei $\hbar\omega = E_i - E_f$ den Energieübertrag, $\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ den Impulsübertrag, N die Anzahl der Streuzentren, \bar{b} den Mittelwert aller Streulängen und $\langle \dots \rangle$ den thermischen Mittelwert der Erwartungswerte der Operatoren kennzeichnet. Der Anteil des Wirkungsquerschnitts, der nur Probeneigenschaften enthält, wird Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ genannt. Der kohärente Wirkungsquerschnitt beschreibt also Interferenzeffekte durch die kohärente Überlagerung von Streuamplituden, die von Atomkernen ausgehen, die alle die Streulänge \bar{b} haben. Durch den Wirkungsquerschnitt der inkohärenten Streuung:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{nuk}}^{\text{inkoh}} = N \frac{k_f}{k_i} \left((\bar{b}^2 - (\bar{b})^2) \right) S_{j=j'}(\vec{Q}, \omega) \quad (3.31)$$

wird den Abweichungen von diesem Streulängenmittelwert Rechnung getragen.

Sind Atome in einem Kristall, das heißt translationsinvariant, angeordnet, beschreibt man die Atomposition als Summe der Gleichgewichtslage und einer kleinen Abweichung davon, z. B. aufgrund thermischer Bewegung. Die Streufunktion $S(\vec{Q})$ für

elastische, nukleare kohärente (Bragg-)Streuung verschwindet dann für alle \vec{Q} , außer für die, die der Laue-Bedingung $\vec{Q} = \vec{G}$ genügen:

$$S(\vec{Q})_{\text{nuk}}^{\text{koh}} = \frac{(2\pi)^3}{V} e^{-2W} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}). \quad (3.32)$$

Dabei ist V das Volumen der Elementarzelle, e^{-2W} der Debye-Waller-Faktor, der Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtslage beschreibt, und $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ der reziproke Gittervektor mit den Millerschen Indizes h, k, l und den Achsen des reziproken Gitters $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$.

In einer mehratomigen Elementarzelle mit Basis (Basisvektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) kann die Gleichgewichtslage eines Atoms j als Summe eines Vektors zur Elementarzelle und der Position innerhalb der Elementarzelle $\vec{D}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ aufgefasst werden. Somit ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt für Bragg-Streuung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{nuk}}^{\text{koh}} = N_{\text{EZ}} \frac{(2\pi)^3}{V} |F_{\text{N}}(hkl)|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}), \quad (3.33)$$

wobei N_{EZ} die Anzahl der Atome pro Elementarzelle kennzeichnet und F_{N} den Strukturfaktor gemäß:

$$F_{\text{N}}(hkl) = \sum_{j \text{ in EZ}} \bar{b}_j e^{-W_j} e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}. \quad (3.34)$$

Im Gegensatz zur Röntgenstreuung ist der Strukturfaktor der Neutronenstreuung nicht winkelabhängig.

Wie oben angedeutet, koppeln Neutronen aufgrund ihres magnetischen Moments $\vec{\mu}_{\text{n}}$ direkt an von ungepaarten Elektronen im Festkörper hervorgerufene interne Dipolfelder. Das Wechselwirkungspotential setzt sich dann aus einem Spin- und einem Bahnanteil zusammen:

$$\tilde{V}_{\text{mag}} = \vec{\mu}_{\text{n}}(\vec{B}_{\text{S}} + \vec{B}_{\text{L}}). \quad (3.35)$$

Da die Wechselwirkung schwach ist und daher die Bedingung für die Anwendung von Fermis Goldenen Regel erfüllt wird, kann dieser Ausdruck in Gleichung 3.28 eingesetzt werden, und man erhält:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{mag}} \propto |F_{\text{mag}}(\vec{Q})|^2 e^{-2W} S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta}). \quad (3.36)$$

Dabei entspricht der magnetische Formfaktor der Fouriertransformation der Dichte der ungepaarten Elektronen $\rho_{\text{s}}(\vec{r})$ und nimmt mit steigendem \vec{Q} ab:

$$F_{\text{mag}}(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{\text{s}}(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (3.37)$$

$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ (α und β stehen jeweils für die Raumrichtungen x, y, z) bezeichnet die Fouriertransformation der Spin-Spin-Korrelationsfunktion:

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \langle \hat{J}_j^{\alpha}(0) \hat{J}_{j'}^{\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.38)$$

Der Tensor $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta)$ zeigt, dass Neutronen nur von den Komponenten der Magnetisierung der Elektronen bzw. von Spinfluktuationen senkrecht zum Impulsübertrag gestreut werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Aussagen über die Momentrichtung zu treffen.

Analog zu Gleichung 3.33 ist bei elastischer magnetischer Neutronenstreuung die gestreute Intensität nur signifikant von null verschieden, wenn der Impulsübertrag einem Vektor des magnetischen reziproken Gitters entspricht, das außer für einfache Ferromagneten nicht mit dem atomaren reziproken Gitter identisch ist. Bragg-Reflexe entstehen also an Positionen $\vec{Q} = \vec{G} \pm \vec{\tau}$, wobei $\vec{\tau}$ der Propagationsvektor der magnetischen Struktur ist.

Verwendet man polarisierte Neutronen, können durch Änderung der Polarisationsrichtung relativ zur Richtung des Impulsübertrags zusätzliche Informationen gewonnen werden. So tragen zu Nicht-Spin-Flip-Prozessen die nukleare kohärente Streuung und die Komponenten der Magnetisierung senkrecht zum Impulsübertrag und parallel zur Polarisationsrichtung der Neutronen bei, während Spin-Flip-Streuung an den Magnetisierungskomponenten senkrecht zum Impulsübertrag und senkrecht zur Polarisationsrichtung beobachtet wird.

Bei Untersuchungen kritischer Dynamik, von Fluktuationen und Korrelationen, wird häufig das aus der linearen Antworttheorie stammende Konzept der verallgemeinerten dynamischen Suszeptibilität angewendet. Dabei beschreibt man die Streufunktion mit Hilfe einer linearen Antwort des Systems auf eine Störung mit der Frequenz ω :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \chi''^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega). \quad (3.39)$$

Mit Neutronen kann also der dissipative Anteil $\chi''^{\alpha\beta}$ der verallgemeinerten Suszeptibilität gemessen werden. Da $\chi''(\vec{Q}, -\omega) = -\chi''(\vec{Q}, \omega)$ gilt, muss der Faktor $(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}))^{-1}$ eingeführt werden, um das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts zu wahren:

$$S(-\vec{Q}, -\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) S(\vec{Q}, \omega). \quad (3.40)$$

3.3.2 Experiment

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an den Dreiachsenspektrometern PANDA am Forschungsreaktor München II und IN12 sowie dem Spinechospektrometer IN11, beide am Institut Laue-Langevin, Grenoble, durchgeführt. Diese beiden Spektrometertypen sollen nun kurz vorgestellt werden.

Dreiachsenspektrometer

Dreiachsenspektrometer (TAS) sind die Instrumente der Wahl, wenn eine wohldefinierte Anregung in einem Einkristall untersucht werden soll. Jede Spektrometerposition entspricht einem Punkt im (\vec{Q}, ω) -Raum. Der prinzipielle Aufbau eines TAS ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Ein polychromatischer Neutronenstrahl wird von der Neu-

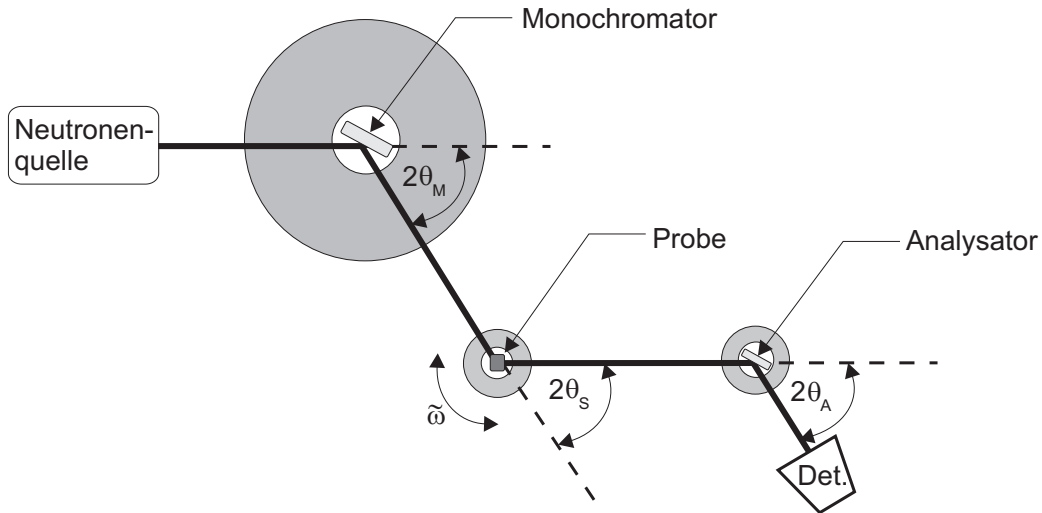


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Dreiachsenspektrometers mit den Achsen Monochromator, Probe und Analysator.

tronenquelle aus auf den Monochromator gelenkt. Durch Bragg-Streuung am Monochromatorkristall wird eine Wellenlänge bzw. Einfallsenergie selektiert, und der nunmehr monochromatische Strahl trifft auf die Probe. Die unter einem durch die Bragg-Bedingung festgelegten Winkel $2\theta_s$ an der Probe gestreuten Neutronen gelangen zum Analysatorkristall, wo diejenigen mit der gewünschten Endenergie wiederum durch Bragg-Reflexion ausgewählt und im Detektor nachgewiesen werden. Die Intensität ist dabei proportional zur Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$. Um Veränderungen der einfallenden Neutronenintensität, z. B. durch schwankende Reaktorleistung, zu berücksichtigen, wird die Streuintensität auf einen im Primärstrahl befindlichen Monitor normiert.

Durch Variation der Einfalls- und Endenergie sowie des Winkels der Probenrotation $\tilde{\omega}$ und des Streuwinkels $2\theta_s$ können verschiedenste Scans ausgeführt werden. Die beiden wichtigsten Arten sind Scans mit konstantem \vec{Q} und Scans mit konstantem Energieübertrag $\hbar\omega$. Erstere werden üblicherweise bei konstanter Endenergie unter Variation der Einfallsenergie durchgeführt, wobei sich $\tilde{\omega}$ und $2\theta_s$ für jede Einfallsenergie aus der Impulserhaltung ergeben. Bei Letzteren werden $\tilde{\omega}$ und $2\theta_s$ variiert, wobei Einfalls- und Endenergie konstant bleiben.

Neutronenspinecho-Spektrometer

Neutronenspinecho-Spektrometer (NSE-Spektrometer) liefern die höchste Energieauflösung aller Neutroneninstrumente bei akzeptabler Intensität, da instrumentelle Auflösung und Strahlmonochromatisierung entkoppelt sind. Sie sind das Mittel der Wahl zur Untersuchung quasielastischer Streuung oder sehr kleiner Energieüberträge mit charakteristischer Dynamik im Nanosekundenbereich.

Mit einem Geschwindigkeitsselektor grob monochromatisierte Neutronen werden longitudinal polarisiert. Durch einen $\pi/2$ -Flipper werden die Neutronenspins senkrecht zum sich anschließenden longitudinalen Magnetfeld B_1 der Länge L_1 gedreht. Beim

Eintritt in den Feldbereich beginnen die Spins zu präzessieren, wobei der Präzessionswinkel umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit v der Neutronen ist. Dadurch, dass die Geschwindigkeitsverteilung relativ breit ist, ist der Neutronenstrahl beim Austritt aus dem Feldbereich vollständig depolarisiert, bevor er an der Probe gestreut wird. Durchläuft er nach dem Streuvorgang ein gleich großes Magnetfeld $B_2 = B_1$ der Länge $L_2 = L_1$, aber entgegengesetzter Richtung (in der Praxis wird allerdings nicht die Magnetfeldrichtung umgekehrt, sondern ein π -Flipper vor der Probe installiert), wird bei elastischer Streuung die ursprüngliche Polarisierung vollständig wiederhergestellt, und der Gesamtpräzessionswinkel ϕ ist null. Erfahren Neutronen bei Streuung an der Probe einen Energieübertrag $\hbar\omega$, ist ϕ ungleich null. Durch einen zweiten $\pi/2$ -Flipper werden die Spins dann zurück in die longitudinale Richtung gedreht, mit Hilfe eines Polarisators analysiert und zum Detektor geführt. Die gemessene Polarisation stimmt mit dem thermischen Mittelwert von $\cos\phi$ überein, was der intermediären Streufunktion $S(\vec{Q}, t)$ entspricht. Der Parameter t wird Fourierzeit genannt und ist folgendermaßen mit ϕ verknüpft:

$$\phi = t\omega = \frac{\hbar\gamma_n B_1 L_1}{m_n v^3} \omega. \quad (3.41)$$

Die Messung eines Spinechos wird durchgeführt, indem bei einer bestimmten Fourierzeit das Magnetfeld einer zusätzlichen Spule (Symmetriefeld), die z. B. vor der ersten Präzessionsspule angeordnet ist, um die Echobedingung $B_1 L_1 = B_2 L_2$ variiert wird. Einer möglichen Polarisationsabhängigkeit des Streuprozesses an sich, z. B. durch spininkohärente Streuung, wird dadurch Rechnung getragen, dass die gemessene Echoamplitude, also $S(\vec{Q}, t)$, auf $S(\vec{Q}, 0)$ normiert wird. Zerfallen Korrelationen exponentiell in der Zeit t mit einer Lebensdauer $\tau = 1/\bar{\nu}$, gilt direkt:

$$\frac{S(\vec{Q}, t)}{S(\vec{Q}, 0)} = \exp(-\bar{\nu}t). \quad (3.42)$$

Feldinhomogenitäten oder Depolarisierung des Neutronenstrahls bei großen Fourierzeiten, also hohen Magnetfeldern, bewirken einen instrumentbedingten Rückgang der Echoamplitude, der durch Normierung von $S(\vec{Q}, t)/S(\vec{Q}, 0)$ auf die an einer rein elastisch streuenden Probe gleicher Geometrie gemessene intermediäre Streufunktion ausgeglichen werden kann.

4 Das System CeCu_2Si_2 - ein Überblick

Die unerwartete Entdeckung der Schwere-Fermionen-Supraleitung in CeCu_2Si_2 [1] löste großes Interesse an der Verbindung aus. Anfangs gestalteten sich systematische Studien sehr schwierig, da die Eigenschaften der untersuchten Polykristalle stark variierten. Die Ursache hierfür wurde in der Nähe zu einer magnetischen Instabilität ausgemacht. Die Hybridisierungsstärke zwischen 4f- und Leitungselektronen unterscheidet sich in CeCu_2Si_2 nur wenig vom kritischen Wert, bei dem die antiferromagnetische Ordnung verschwindet. Selbst kleine Änderungen der Hybridisierung, z. B. durch minimale Variation der Stöchiometrie, haben daher drastischen Einfluss auf die Probeneigenschaften. Desgleichen genügt schon ein kleiner hydrostatischer Druck von etwa 0.5 GPa, um in magnetisch geordnetem, nicht supraleitendem CeCu_2Si_2 Supraleitung zu induzieren [108].

CeCu_2Si_2 kristallisiert in der tetragonal innenzentrierten ThCr_2Si_2 -Struktur mit der Raumgruppe $I4/mmm$ (Abbildung 4.1(a)). Die Kondo-Temperatur beträgt $T_K \approx 10$ K [11]. Aufgrund des kristallelektrischen Felds wird der sechsfach entartete Ce^{3+} -Zustand in ein Dublett und ein angeregtes Quasi-Quartett bei 30 meV, was etwa 350 K entspricht, aufgespalten [109]. Wie aus dem ternären chemischen Phasendiagramm (Abbildung 4.1(b)) hervorgeht, werden die Grundzustandseigenschaften von CeCu_2Si_2 von kleinsten Modifizierungen der Stöchiometrie im Homogenitätsbereich grundlegend verändert [110, 111]. Dabei spielt der Cu-Si-Anteil, also die Besetzung der Umgebung der Ce-Atome, die entscheidende Rolle. So hat ein kleiner Cu-Überschuss zur Folge, dass die Proben nur supraleitend werden (S-Typ), während ein kleiner Si-Überschuss bewirkt, dass keine Volumensupraleitung, sondern langreichweitige magnetische Ordnung auftritt (A-Typ). Proben nahe der stöchiometrischen 1:2:2-Komposition zeigen zuerst magnetische Ordnung, die beim weiteren Abkühlen durch Volumensupraleitung ersetzt wird. Abbildung 4.1(c) zeigt ein schematisches Phasendiagramm in Abhängigkeit von der Kopplungskonstante in der Umgebung des QKP (nach [112]). CeCu_2Si_2 des S-Typs ist demnach auf der paramagnetischen Seite des QKP angesiedelt. Hinweise auf leichte strukturelle Unterschiede zwischen den CeCu_2Si_2 -Typen gibt die Bestimmung der Elektronendichte mittels Röntgendiffraktometrie. An Einkristallen des A-, A/S- und S-Typs gewonnene Daten legen nahe, dass bei Verringerung des Si-Gehalts planare Stapelfehler durch Auslassen einer CeSi_2 -Ebene in die Kristallstruktur eingeführt werden [113].

Das B - T -Phasendiagramm mit B parallel zur \vec{a} -Richtung für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs zeigt Abbildung 4.2. Das untere kritische Feld ist mit $B_{c1}(T = 0) = 2.3$ mT [114] sehr klein und nicht eingezeichnet. Bei hohen Magnetfeldern $B \gtrsim 7$ T tritt in CeCu_2Si_2 die sogenannte B-Phase auf, deren Natur unklar ist und z. B. als antiferroquadrupo-

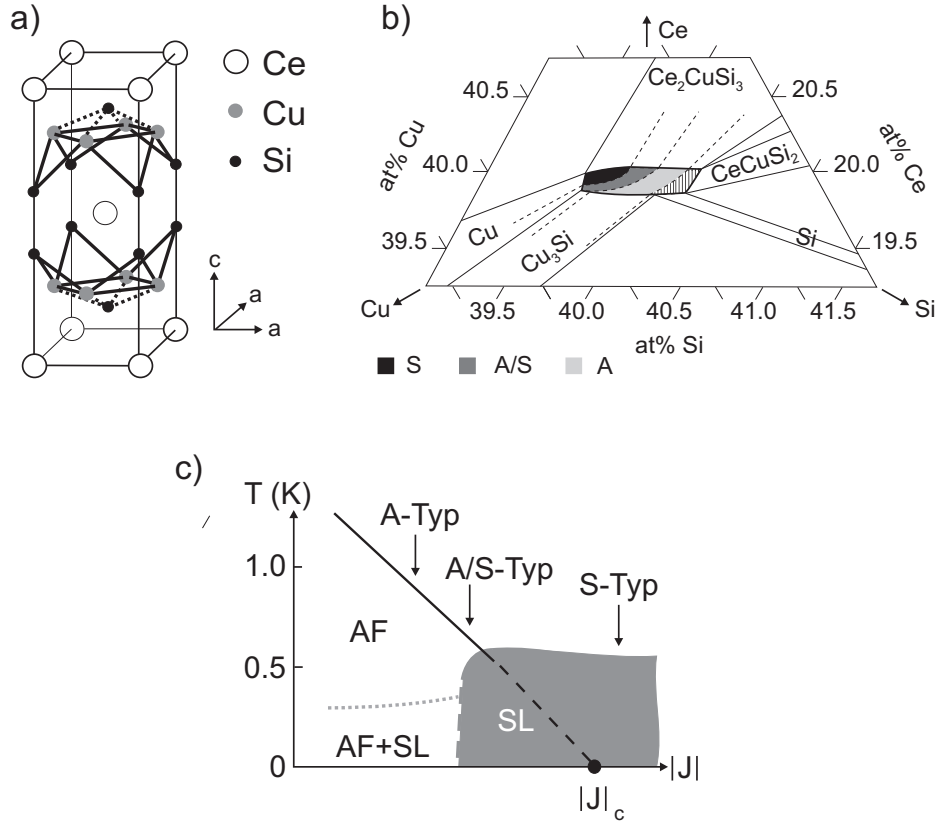


Abbildung 4.1: (a) Einheitszelle von CeCu_2Si_2 . (b) Ternäres chemisches Ce-Cu-Si-Phasendiagramm in der Nähe des Homogenitätsbereichs von CeCu_2Si_2 . Die durchbrochenen Linien grenzen Bereiche unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften voneinander ab. Dabei bezeichnet S nur supraleitende, A nur magnetische und A/S Proben, in denen beide Phänomene auftreten. Die stöchiometrische Komposition ergibt Kristalle vom A/S-Typ. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Fremdphasen, die sich bei leicht nicht-stöchiometrischen Züchtungen ausbilden [110, 111]. (c) Schematisches Phasendiagramm in Abhängigkeit von der Kopplungskonstante in der Umgebung des QKP bei $|J|_c$, wo die magnetische Ordnung (AF) verschwindet. In unmittelbarer Nähe des QKP tritt Supraleitung (SL) auf. In Proben des A-Typs wurde im Bereich AF+SL perkolative Supraleitung beobachtet. Die Pfeile markieren die Positionen der verschiedenen Typen von CeCu_2Si_2 -Kristallen (nach [112]).

lare Ordnung diskutiert wird [115]. Neutronenstreuexperimente auf der Suche nach magnetischen Bragg-Reflexen in der B-Phase schlugen fehl [116].

4.1 Die Grundzustände von CeCu_2Si_2 -Einkristallen

CeCu_2Si_2 des A-Typs

CeCu_2Si_2 -Einkristalle des A-Typs haben einen gegenüber der 1:2:2-Stöchiometrie leicht erhöhten Si-Anteil. Verschiedene thermodynamische Messungen zeigen einen Übergang in eine magnetisch geordnete Phase bei $T_N \approx 0.85$ K. Die magnetische Ordnung in der A-Phase konnte durch Neutronenstreuexperimente als SDW identifiziert werden, nachdem ihre Natur lange im Dunkeln lag, da der Propagationsvektor einer SDW

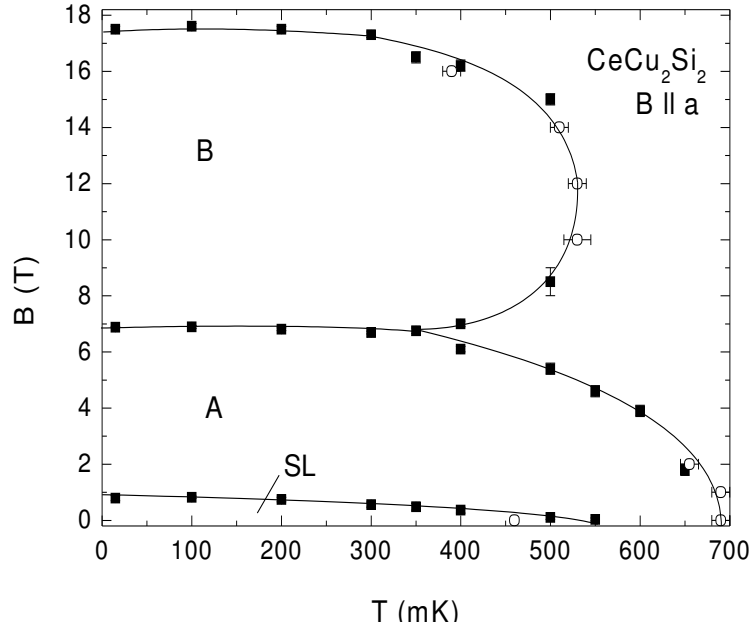


Abbildung 4.2: B - T -Phasendiagramm für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei parallel zur \vec{a} -Richtung angelegten Magnetfeldern [117]. Die bei kleinen Magnetfeldern auftretende Supraleitung (SL) wird bei größeren Feldern von der antiferromagnetisch geordneten A-Phase abgelöst. Bei $B \gtrsim 7$ T beobachtet man die B-Phase, bei der es sich um einen antiferroquadrupolar geordneten Zustand handeln könnte [115, 117].

nicht durch die Gitterparameter, sondern durch die Fermi-Fläche bestimmt wird [118]. Die mit Hilfe der „renormalized band“-Methode berechnete Fermi-Fläche der schweren Quasiteilchen von CeCu_2Si_2 zeigt Abbildung 4.3 [119]. Der Propagationsvektor der SDW entspricht dem Nesting-Vektor der Fermi-Fläche und beträgt bei tiefen Temperaturen $\vec{\tau} = (0.215 \ 0.215 \ 0.530)$. Das geordnete magnetische Moment ist stark abgeschirmt zu etwa $0.1 \mu_B$ pro Formeleinheit bei tiefen Temperaturen [120].

Bei Messungen der thermischen Ausdehnung in \vec{a} -Richtung wurde ein hysteretischer Phasenübergang bei $T \approx 0.4$ K beobachtet. Dieser Phasenübergang erster Ordnung konnte durch Neutronenstreuemessungen dem Lock-in des Propagationsvektors zugeordnet werden, das heißt, bei $T < 0.4$ K bleibt der Propagationsvektor konstant, während $\vec{\tau}$ bei $T > 0.4$ K temperaturabhängig ist [118]. Bei $\tilde{\omega}$ -Scans, also Scans, bei denen die Probe gedreht, ohne dass der Streuwinkel $2\theta_s$ geändert wird, wurde festgestellt, dass die Breite des magnetischen Bragg-Reflexes in der 2. Brillouin-Zone ($\vec{Q}_{\text{AF}} \approx (0.22 \ 0.22 \ 1.45)$) unterhalb $T = 0.5$ K größer als die Auflösung des Neutronspektrometers wird und mit sinkender Temperatur steigt. Für $T > 0.5$ K sind die Reflexbreiten dagegen eher auflösungsbegrenzt (Abbildung 4.4 (a)), bevor für $T \rightarrow T_N$ wieder eine starke Linienverbreiterung einsetzt. Dies deutet darauf hin, dass die Korrelationslänge der magnetischen Ordnung bei niedrigen Temperaturen und nahe T_N begrenzt ist, während sie bei $0.5 \text{ K} \lesssim T \lesssim 0.65 \text{ K}$ gegen unendlich strebt. Bei $T = 0.1$ K ergibt sich beispielsweise eine Korrelationslänge von 130 \AA . Gleichzeitig wurde bei Messungen des elektrischen Widerstands ρ ein breiter supraleitender Übergang ($T_{c,\rho} \approx 0.15 \text{ K} \dots 0.45 \text{ K}$ bei $B = 0$) beobachtet (Abbildung 4.4(b)), der in Messungen der

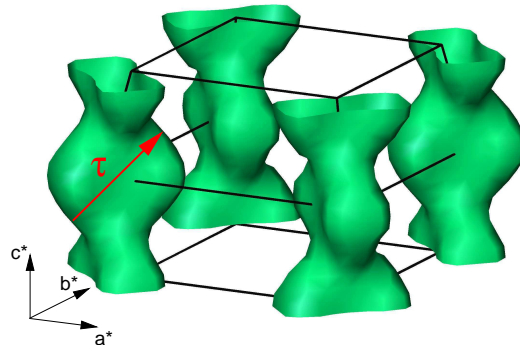


Abbildung 4.3: Fermi-Fläche der schweren Quasiteilchen in CeCu_2Si_2 , berechnet mit der „renormalized band“-Methode. $\vec{\tau}$ bezeichnet den Nesting-Vektor, der den Propagationsvektor der SDW bestimmt [118].

thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme nicht detektiert wurde [121]. Die Supraleitung ist also wahrscheinlich kein Volumeneffekt. Stattdessen werden nur kleine Bereiche der Probe supraleitend, so dass bei tiefen Temperaturen ein Pfad unendlicher Leitfähigkeit entsteht. Bei Scans in Abhängigkeit vom Energieübertrag konnte im Rahmen der Spektrometerauflösung ($\approx 0.06 \text{ meV}$) keine Verbreiterung des magnetischen Signals detektiert werden. Die Ursache für das Auftreten der filamentären Supraleitung ist in der leicht nichtstöchiometrischen chemischen Zusammensetzung des A-Typs zu suchen.

Des Weiteren zeigen Energiescans, dass die bei \vec{Q}_{AF} gemessene dynamische Suszeptibilität für $T \rightarrow T_N$ divergiert und die Energiebreite gegen null strebt, es wird also „critical slowing down“ bei Annäherung an den Phasenübergang beobachtet.

CeCu_2Si_2 des A/S-Typs

CeCu_2Si_2 des A/S-Typs, dessen Komposition genau der 1:2:2-Stöchiometrie entspricht, ordnet bei $T_N \approx 0.7 \text{ K}$ magnetisch und wird bei $T_c \approx 0.5 \text{ K}$ supraleitend [122]. In Neutronenstreuemessungen an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs beobachtet man unterhalb T_N magnetische Ordnung mit dem gleichen Propagationsvektor wie im A-Typ. Im Gegensatz zu diesem sind die Bragg-Reflexe allerdings auflösungsbegrenzt, die Korrelationslänge strebt also gegen unendlich [123]. Am Phasenübergang in den supraleitenden Zustand ist die magnetische Intensität maximal und nimmt dann mit sinkender Temperatur ab, so dass sie im Nullfeld für $T < 0.4 \text{ K}$ etwa null ist. Da Neutronen Supraleitung nicht detektieren können, wurde deren Einsetzen mit Hilfe eines Wechselfeldsuszeptibilitätsaufbaus in situ während des Neutronenstreuexperiments überprüft und das kritische Feld B_{c2} in $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung zu $\approx 1.0 \text{ T}$ bestimmt [103]. Eine Gegenüberstellung der Neutronenintensität und der simultan gemessenen Wechselfeldsuszeptibilität zeigt Abbildung 4.5. Die sukzessive Reduktion der magnetischen Intensität im supraleitenden Zustand impliziert, dass das supraleitende Volumen der Probe mit sinkender Temperatur auf Kosten des magnetisch geordneten Volumens wächst, das heißt, supraleitende und magnetische Phase sind räumlich getrennt. Ebenso beobachtet man in Myonen-

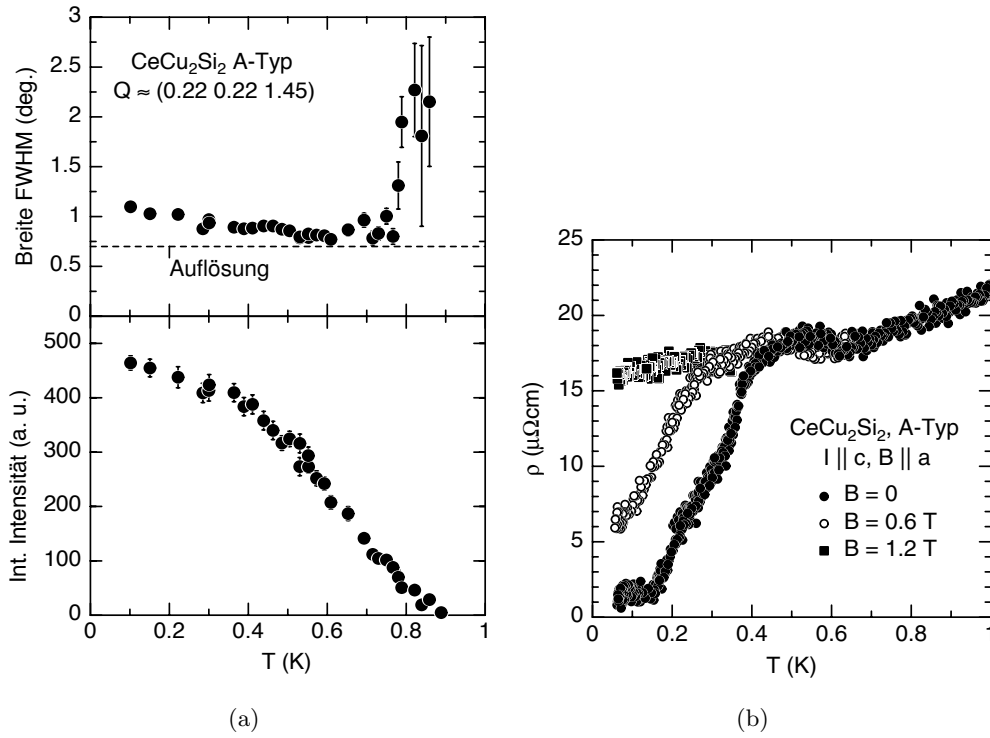


Abbildung 4.4: (a) Temperaturabhängigkeit der in $\tilde{\omega}$ -Scans ermittelten vollen Halbwertsbreite (FWHM) des magnetischen Reflexes bei $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.22 \ 0.22 \ 1.45)$ im Vergleich mit der Auflösungsbreite des Spektrometers und der integrierten magnetischen Intensität bei $B = 0$ in CeCu_2Si_2 des A-Typs. Bei $T < 0.5$ K sind die Reflexe deutlich breiter als die Auflösung [121]. (b) Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei Stromfluss \vec{I} in \vec{c} -Richtung in verschiedenen Magnetfeldern entlang der \vec{a} -Richtung in CeCu_2Si_2 des A-Typs. Im Nullfeld ist ein breiter supraleitender Übergang zu erkennen, der in Messungen z. B. der spezifischen Wärme nicht beobachtet wird [121].

spinrotationsmessungen an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs eine Abnahme des magnetisch geordneten Volumenanteils für $T < T_c$, während das magnetische Volumen im A-Typ mit sinkender Temperatur zunimmt [124, 125]. In CeCu_2Si_2 des A/S-Typs koexistieren Supraleitung und Magnetismus also nicht auf mikroskopischer Ebene. Stattdessen findet mit sinkenden Temperaturen ein Phasenübergang erster Ordnung von antiferromagnetischer Ordnung zu Supraleitung unter Phasenseparation statt, bei dem supraleitende Volumina magnetische verdrängen.

Auch in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs wird in verschiedenen Magnetfeldern bei $T \approx 0.25$ K ein Lock-in-Phasenübergang beobachtet [103].

Bei einem ähnlichen CeCu_2Si_2 -Typ, A+S genannt, sind T_N und T_c nahezu entartet. Auch hier tritt mikroskopische Phasenseparation auf, allerdings verdrängt die Supraleitung den Magnetismus nicht völlig. Stattdessen verringert sich die magnetische Neutronenstreuintensität um einen mit dem supraleitenden Volumen skalierenden Betrag. Des Weiteren lässt sich in diesem Kristall das Anwachsen des supraleitenden Volumens mit der Positionsänderung des magnetischen Bragg-Reflexes korrelieren. Da die Position des magnetischen Reflexes durch das Nesting der Fermi-Fläche bestimmt

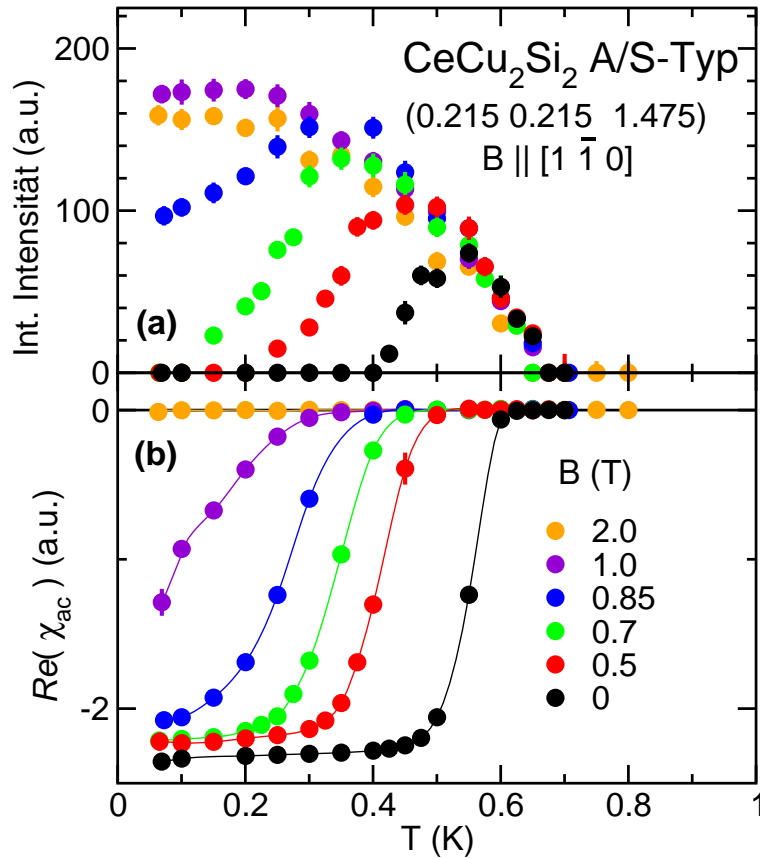


Abbildung 4.5: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität von $\tilde{\omega}$ -Scans über den magnetischen Bragg-Reflex bei $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.215 \ 0.215 \ 1.475)$ für verschiedene parallel zur $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung angelegte Magnetfelder in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs. (b) Simultan mit (a) gemessene Wechselfeldsuszeptibilität [103]. Die magnetische Intensität ist maximal bei $T = T_c$ und wird dann mit sinkender Temperatur sukzessive kleiner, das heißt, magnetisch geordnete Volumina werden von supraleitenden verdrängt. Bei voll ausgeprägter Supraleitung wie bei $B = 0$ ist die magnetische Intensität nicht mehr detektierbar.

wird, könnten die Ergebnisse darauf hindeuten, dass die Supraleitung in CeCu_2Si_2 einen Einfluss auf die Form der Fermi-Fläche hat [103].

CeCu_2Si_2 des S-Typs

CeCu_2Si_2 -Kristalle mit leicht erhöhtem Cu-Anteil zeigen bei $T \approx 0.6 \text{ K}$ einen Phasenübergang zweiter Ordnung in den supraleitenden Zustand. Anhand von Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen konnte das kritische Feld B_{c2} parallel zur $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung zu $\approx 1.7 \text{ T}$ bestimmt werden (Abbildung 4.6) [126]. Weitere Phasenübergänge treten nicht auf. Dies steht im Einklang damit, dass bei Neutronenstreuexperimenten keine auflösungsbegrenzten magnetischen Bragg-Reflexe detektiert wurden. Allerdings beobachtet man an den \vec{Q} -Positionen, an denen im A- und A/S-Typ Bragg-Reflexe vorhanden sind (\vec{Q}_{AF}), im Vergleich zur instrumentellen Auflösung stark verbreiterte Reflexe, deren Breite einer Korrelationslänge von etwa 55 \AA entspricht. Die Kohärenzlänge der

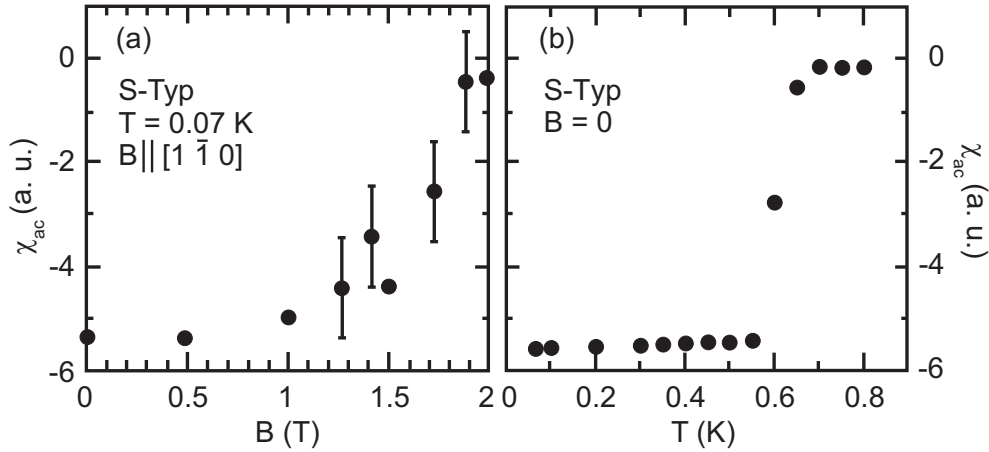


Abbildung 4.6: (a) Magnetfeldabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität bei $T = 0.07$ K in CeCu_2Si_2 des S-Typs für $B \parallel [1 \bar{1} 0]$. Datenpunkte mit großen Fehlerbalken wurden aufgenommen, während das Magnetfeld langsam verändert wurde, Datenpunkte mit kleinen Fehlerbalken bei konstanten Feldern. (b) Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität bei $B = 0$ in CeCu_2Si_2 des S-Typs [126].

Supraleitung beträgt etwa 90 \AA , ist also in derselben Größenordnung [127]. Die Intensität der kurzreichweitigen Korrelationen verschwindet nicht bei T_c , sondern erst bei $T \approx 0.8 \text{ K}$ (Abbildung 4.7) [5].

4.2 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ - Substitution von Si durch Ge

In CeCu_2Si_2 des A-Typs ist die magnetische Phase bis zu tiefsten Temperaturen stabil, während sie in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs von der einsetzenden Supraleitung verdrängt wird. Substitution von Si mit geringen Ge-Konzentrationen erlaubt es, die Entwicklung des supraleitenden Zustands unter Stabilisierung der A-Phase zu verfolgen. Ge ist isoelektronisch mit Si, hat aber ein größeres Atomvolumen. Das Aufweiten des Kristallgitters, wenn einige Ge-Atome Si-Plätze einnehmen, führt zu einer abnehmenden Hybridisierungsstärke zwischen 4f- und Leitungselektronen und damit stabileren magnetischen Ordnung. Dabei wird T_c mit steigender Ge-Konzentration nach und nach kleiner, bis die Supraleitung bei etwa 15% Ge-Gehalt vollständig unterdrückt ist [128], während T_N kontinuierlich steigt. Des Weiteren wird für $x < 0.25$ ein ausgeprägter Phasenübergang erster Ordnung innerhalb der magnetisch geordneten Phase beobachtet, der wahrscheinlich einem Lock-in des Propagationsvektors entspricht¹. Das aus Messungen der spezifischen Wärme, der thermischen Ausdehnung, des elektrischen Widerstands und aus Neutronenstreuungsmessungen erstellte Phasendiagramm von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ bis $x = 0.45$ zeigt Abbildung 4.8 [129]. CeCu_2Ge_2 kristallisiert auch in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur, das heißt, es findet mit großer Wahrscheinlichkeit kein struktureller Phasenübergang unter Substitution von Si mit Ge statt. Des

¹Für $x > 0.25$ beobachtet man zwei Phasenübergänge erster Ordnung, wobei einer vermutlich einem Lock-in-, der andere einem Spin-Reorientierungsübergang entspricht.

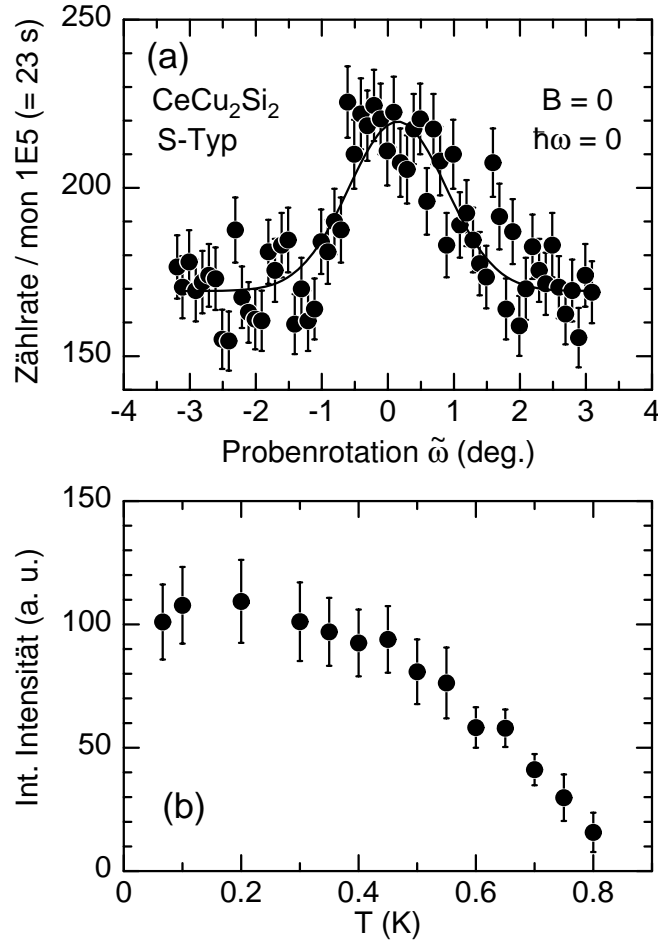


Abbildung 4.7: (a) Scan des Probenrotationswinkels $\tilde{\omega}$ bei Energieübertrag $\hbar\omega = 0$ und $B = 0$ in CeCu_2Si_2 des S-Typs, ausgeführt an der Position, an der im A- oder A/S-Typ magnetische Bragg-Reflexe auftreten (\vec{Q}_{AF}). Die instrumentelle Auflösung beträgt etwa 0.7° (FWHM). (b) Temperaturabhängigkeit der aus $\tilde{\omega}$ -Scans wie in (a) gewonnenen integrierten Intensität der kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen bei \vec{Q}_{AF} [126].

Weiteren ordnet CeCu_2Ge_2 bei $T_N = 4.15 \text{ K}$ antiferromagnetisch mit inkommensuralem Propagationsvektor und einem moderat reduzierten magnetischen Moment von etwa $1.0 \mu_B$ [130].

Cu-NQR-Messungen deuten wegen des Vorhandenseins eines inneren Magnetfelds in der gesamten Probe unterhalb T_c darauf hin, dass Supraleitung und antiferromagnetische Ordnung in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ für $0 < x < 0.06$ koexistieren [131]. Insbesondere wird $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ aufgrund von NQR-Messungen als Prototyp für die $\text{SO}(5)$ -Theorie diskutiert [132], in der Magnetismus und d-Wellen-Supraleitung als komplementäre Phänomene aufgefasst werden, und dieselbe magnetische Wechselwirkung, die zu antiferromagnetischer Ordnung führt, auch die Bindung der Cooper-Paare vermittelt [133]. An $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ -Polykristallen existieren außerdem μSR -Messungen, die ein Koexistenz-Szenario nahelegen, da der Volumenanteil der magnetisch geordneten Phase für $T < T_c$ nicht signifikant abnimmt [134, 135].

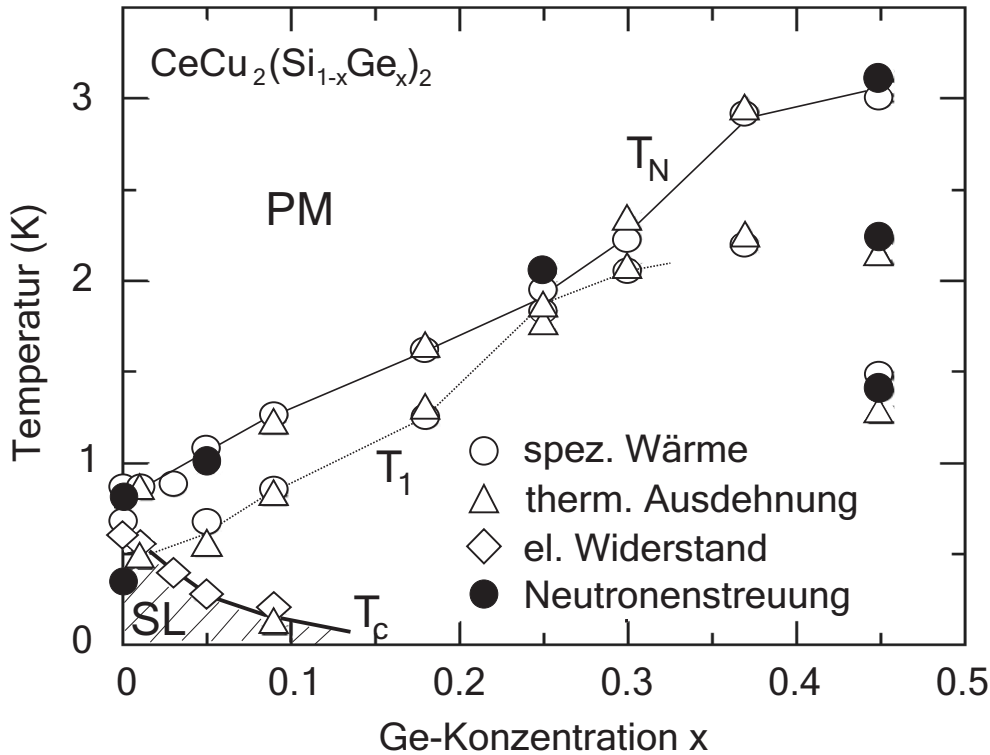


Abbildung 4.8: T - x -Phasendiagramm von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, erstellt aus Messungen der spezifischen Wärme (offene Kreise), der thermischen Ausdehnung (offene Dreiecke), des elektrischen Widerstands (offene Diamanten) und aus Neutronenstreuungsmessungen (geschlossene Kreise). Die supraleitende Übergangstemperatur T_c sinkt mit steigender Ge-Konzentration x und wird bei $x \approx 0.15$ unterdrückt, während die antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_N steigt. T_1 bezeichnet einen Phasenübergang erster Ordnung, der wahrscheinlich auf ein Lock-in des Propagationsvektors zurückzuführen ist. Bei $x = 0.45$ tritt ein weiterer Phasenübergang erster Ordnung auf, wahrscheinlich durch eine abrupte Reorientierung der magnetischen Momente. PM bezeichnet die paramagnetische Phase (nach [129]).

4.3 Offene Fragen

Trotz intensiver Forschung sind einige wichtige Fragen das System CeCu_2Si_2 betreffend offen geblieben, die im Rahmen dieser Doktorarbeit erörtert werden sollen. Dies ist zum Großteil der Tatsache geschuldet, dass es erst seit kurzer Zeit durch Optimierung der Kristallzucht gelingt, große Einkristalle mit definierten Grundzuständen herzustellen [136]. Zum einen soll geklärt werden, ob die magnetische Ordnung in CeCu_2Si_2 des A- und A/S-Typs statischer oder eher dynamischer Natur ist, wie frühe μSR - und NQR-Messungen an CeCu_2Si_2 -Pulverproben [124, 137] und die räumliche Beschränkung der Korrelationslänge nahelegen. Zum anderen ist es das Ziel zu prüfen, ob in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x \leq 0.1$ wirklich Koexistenz oder Konkurrenz zwischen Supraleitung und Magnetismus herrscht. Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden Untersuchungen der Supraleitung in CeCu_2Si_2 des S-Typs, die unter anderem die Symmetrie des Ordnungsparameters und den Kopplungsmechanismus näher beleuchten sollen.

Zur Klärung dieser Fragen wurden von Hirale S. Jeevan am MPI für Chemische Physik fester Stoffe gezüchtete und charakterisierte Einkristalle mit Massen zwischen

0.65 g und 2.0 g verwendet. Die Züchtung wurde mit einem modifizierten Bridgman-Verfahren mit Kupfer als Eigenfluss in Al₂O₃-Tiegeln durchgeführt. Der gewünschte Grundzustand der CeCu₂Si₂-Einkristalle wurde durch leichte Abweichungen der Einwaage von der stöchiometrischen Zusammensetzung erzielt. Aufgrund des langsamen Zuchtvorgangs bei hohen Temperaturen mussten die Proben nicht getempert werden [136].

5 CeCu_2Si_2 des A-Typs und CeCu_2Si_2 des A/S-Typs

CeCu_2Si_2 des A-Typs zeigt bis zu tiefsten Temperaturen antiferromagnetische Ordnung in Form einer SDW. Um A-Typ- CeCu_2Si_2 als magnetische Referenz für das System CeCu_2Si_2 zu charakterisieren, wurde die spezifische Wärme in verschiedenen Magnetfeldern $B \leq 8.0 \text{ T}$ an einem Einkristall der Masse $m = 1.33 \text{ g}$ gemessen. In CeCu_2Si_2 des A/S-Typs wird hingegen die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen durch einsetzende Supraleitung verdrängt. Von Messungen der Wärmekapazität in verschiedenen Magnetfeldern $B \leq 2.0 \text{ T}$ an einem Einkristall der Masse $m = 0.65 \text{ g}$ wurden Aussagen z. B. über die Art der Supraleitung, den Ordnungsparameter und die Ordnung des supraleitenden Phasenübergangs erhofft.

An denselben beiden Proben wurden NSE-Experimente durchgeführt, um zu klären, ob die magnetische Ordnung statischen oder eher dynamischen Charakter hat.

5.1 Spezifische Wärme

Bei den Messungen der Wärmekapazität wurde sowohl bei CeCu_2Si_2 des A- als auch des A/S-Typs das äußere Magnetfeld parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt, da dies auch der Feldrichtung in allen Neutronenstreuxperimenten entspricht. Ein definiertes Wärmeleck von der Probe zum Ring und damit zum Wärmebad wurde jeweils durch einen etwa 2.5 cm langen, 0.025 mm dicken Golddraht eingeführt.

5.1.1 CeCu_2Si_2 des A-Typs

Die Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des A-Typs nach Abzug des nuklearen Schottky-Beitrags¹, $(C - C_{\text{nuk}})/T$, zeigt Abbildung 5.1. Der Phasenübergang in den magnetisch geordneten Zustand äußert sich durch eine verbreiterte λ -förmige Anomalie, wie für einen Übergang zweiter Ordnung erwartet. Bis $B \leq 2.0 \text{ T}$ ändert sich T_N nur wenig. Bei $B = 8.0 \text{ T}$ ist kein Phasenübergang mehr zu erkennen, obwohl ein Übergang in die B-Phase zu erwarten ist (siehe Abbildung 4.2). Bei $T < T_N$ wird ein zweiter Phasenübergang beobachtet, der sich in einer Anstiegsänderung der $(C - C_{\text{nuk}})/T$ -Kurve äußert. Dies wird anhand Abbildung 5.2 deutlich. Hier ist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ über der Temperatur $T \leq 1.0 \text{ K}$ aufgetragen, wobei die Daten für $B = 1.0 \text{ T}$, 0.6 T und $B = 0$ der Übersichtlichkeit halber um -0.05 J/mol K^2 , -0.1 J/mol K^2 und -0.15 J/mol K^2 verschoben sind. Dieser

¹Wie beschrieben in Abschnitt 3.1.2.

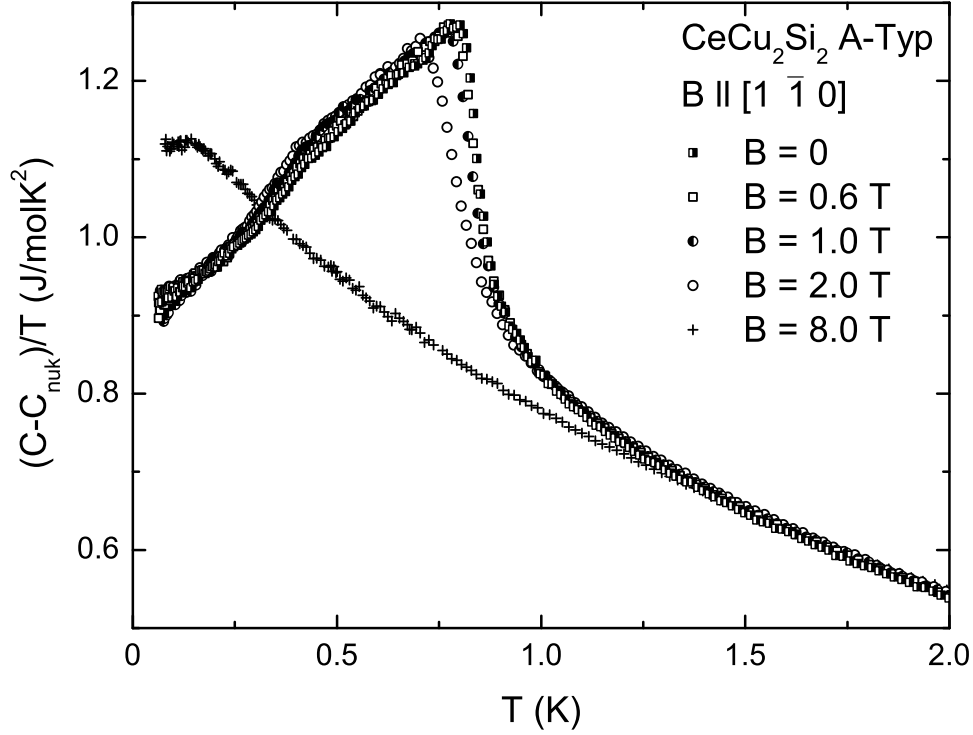


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des A-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Ein verbreiteter λ -förmiger Phasenübergang markiert das Einsetzen langreichweitiger magnetischer Ordnung für $B \leq 2.0$ T, während bei $B = 8.0$ T kein Phasenübergang mehr beobachtet wird, sondern ein „Crossover“ zu LFF-Verhalten für $T < 0.2$ K.

Phasenübergang entspricht dem in Neutronenstreuemessungen identifizierten schwachen Lock-in-Übergang des magnetischen Propagationsvektors bei T_{LI} [118]. Unterhalb dieses Übergangs erster Ordnung bleibt der Propagationsvektor also konstant bei $\vec{\tau} = (0.215 \ 0.215 \ 0.53)$, während er sich oberhalb in Abhängigkeit von der Temperatur leicht verschiebt und bei $T = 0.7$ K etwa $\vec{\tau} = (0.221 \ 0.221 \ 0.545)$ beträgt [118]. Bei $T < T_{\text{LI}}$ kann die für antiferromagnetische Spinwellen (Gleichung 3.19) erwartete T^2 -Abhängigkeit an die durch die Temperatur dividierte spezifische Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ angepasst werden. Demnach gilt, zuzüglich des Beitrags der Leitungselektronen:

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2. \quad (5.1)$$

Dabei beträgt γ_0 in allen Magnetfeldern (0.92 ± 0.01) J/mol K², während ζ mit steigendem Magnetfeld leicht von (1.01 ± 0.02) J/mol K⁴ bei $B = 0$ auf (1.20 ± 0.01) J/mol K⁴ bei $B = 2.0$ T ansteigt. Bei $B = 0.6$ T und 1.0 T treten für $T < 0.15$ K kleinere Abweichungen von der T^2 -Abhängigkeit auf, die bei den Anpassungen vernachlässigt werden. Ein exponentieller Term ist für die Beschreibung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen nicht nötig. Dies steht im Widerspruch dazu, dass sich bei Ausbildung einer SDW eine Energielücke auf der Fermi-Fläche öffnet, die einen Exponentialterm hervorrufen sollte. Eine mögliche Ursache dafür liegt in der Natur des Lock-in-Übergangs. Obwohl keine kommensurable Abbildung des Propagationsvektors auf

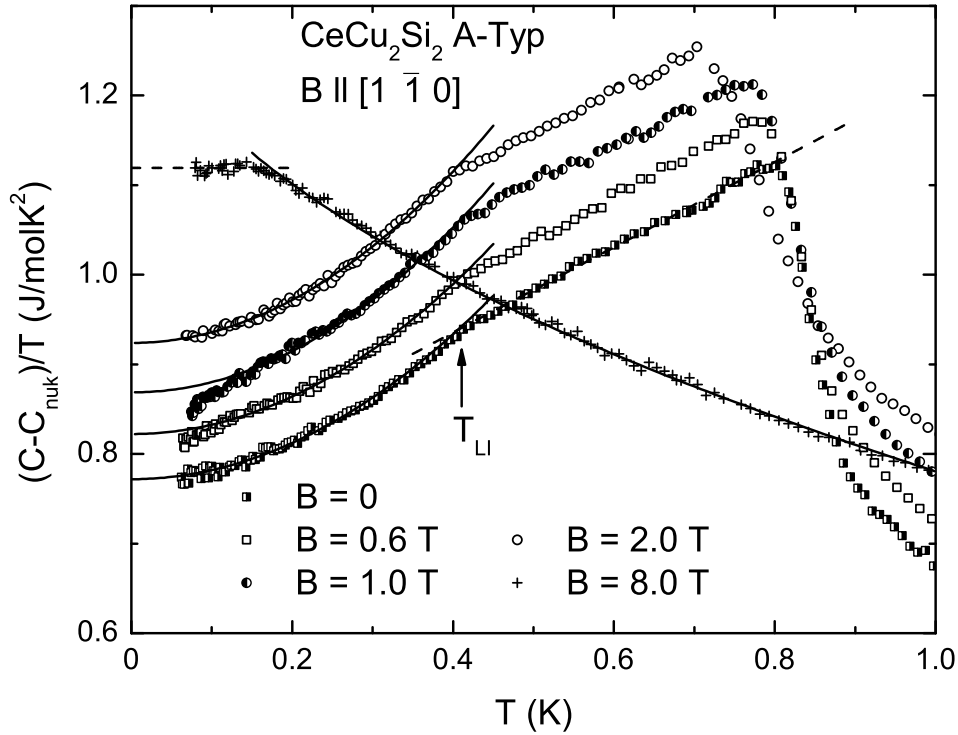


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des A-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern bei $T \leq 1.0 \text{ K}$. Die Kurven für $B = 1.0 \text{ T}$, 0.6 T und $B = 0$ sind um -0.05 J/mol K^2 , -0.1 J/mol K^2 und -0.15 J/mol K^2 verschoben. Durchgezogene Linien zeigen bei $B \leq 2.0 \text{ T}$ Anpassungen von $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ an die Messdaten. Die gestrichelte Linie entspricht einem Fit gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \tilde{\gamma}_0 + \eta T$. Der Pfeil kennzeichnet die Temperatur T_{LI} , bei der sich bei $B = 0$ der Fit mit $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T^2$ mit dem gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T$ kreuzt. Sie entspricht der Temperatur, bei der der Lock-in-Übergang des magnetischen Propagationsvektors stattfindet. Analoges Verhalten wird in allen Magnetfeldern $B \leq 2.0 \text{ T}$ beobachtet. Bei $B = 8.0 \text{ T}$ zeigt die durchgezogene Linie eine Anpassung von NFF-Verhalten gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ und die gestrichelte Linie einen Fit gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 = \text{const}$, wie für LFF-Verhalten erwartet.

das Gitter möglich zu sein scheint, ist anzunehmen, dass der Propagationsvektor bei $T < T_{\text{LI}}$ maßgeblich durch Gittereigenschaften und nicht mehr ausschließlich durch die Fermi-Fläche bestimmt wird. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 7.3 nochmals ausführlicher eingegangen. Außerdem wird das Auftreten einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit auch durch eine unvollständige SDW-Energielücke verhindert.

Oberhalb $T \approx 0.4 \text{ K}$ zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ dann einen eher linearen Verlauf gemäß:

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \tilde{\gamma}_0 + \eta T. \quad (5.2)$$

Als Übergangstemperatur T_{LI} wird die Temperatur definiert, bei der sich die Fits gemäß Gleichungen 5.1 und 5.2 kreuzen. T_{LI} ändert sich bis 2.0 T nur sehr wenig.

Auf die Anpassung der spezifischen Wärme bei $B = 8.0 \text{ T}$ wird bereits in Abschnitt 3.1.2 detailliert eingegangen, da diese für den Abzug des nuklearen Schottky-Beitrags zur spezifischen Wärme verwendet wird. Wie auch im Inset zu Abbildung

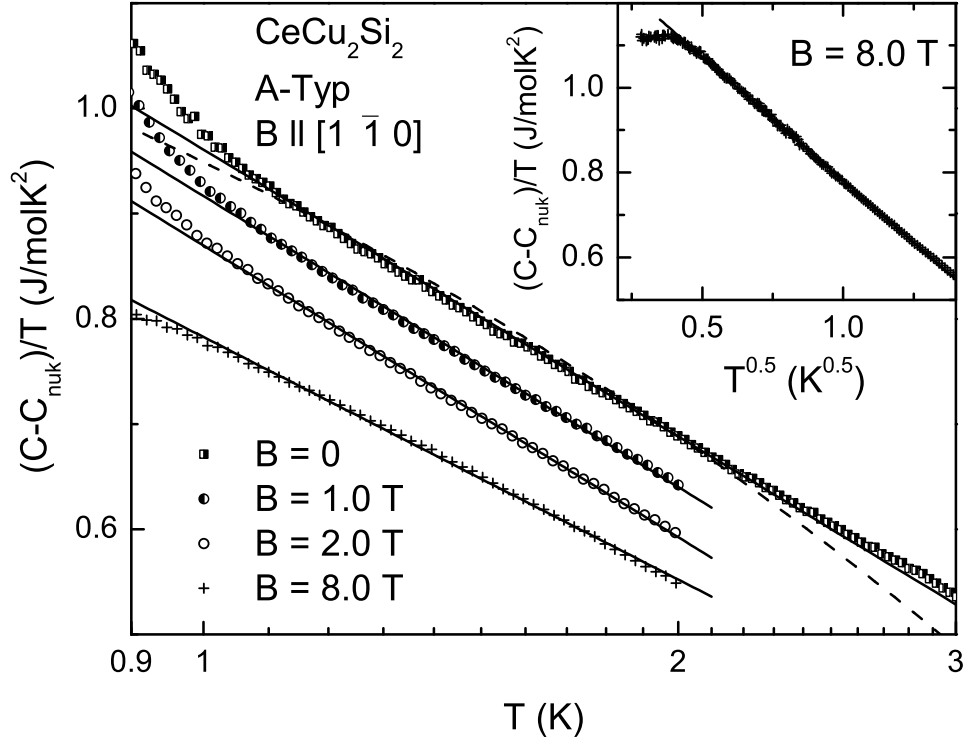


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des A-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern in halblogarithmischer Auftragung für $0.9 \text{ K} \leq T \leq 3.0 \text{ K}$. Die Kurven für $B = 2.0 \text{ T}$, 1.0 T und $B = 0$ sind um 0.05 J/mol K^2 , 0.1 J/mol K^2 und 0.15 J/mol K^2 verschoben. Die durchgezogenen Linien zeigen Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = g \ln(T_0/T)$. Mit der gestrichelten Linie ist eine Anpassung an die Messung bei $B = 0$ gemäß $C/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ gekennzeichnet, die die Daten deutlich schlechter beschreibt als die logarithmische Temperaturabhängigkeit. $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 0.6 \text{ T}$ ist im dargestellten Temperaturbereich äquivalent zu den gezeigten Daten für $B \leq 2.0 \text{ T}$. Das Inset zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 8.0 \text{ T}$, aufgetragen über \sqrt{T} . Hier nähert die \sqrt{T} -Abhängigkeit, dargestellt als durchgezogene Linie, die Messung besser an als ein logarithmischer Fit. Für $T < 0.2 \text{ K}$ wird $(C - C_{\text{nuk}})/T$ konstant.

5.3 verdeutlicht, weist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im Temperaturbereich $0.2 \text{ K} < T < 2.0 \text{ K}$ die für NFF-Verhalten in Antiferromagneten mit dreidimensionalen Fluktuationen in der Nähe eines QKP vorhergesagte Abhängigkeit auf:

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}. \quad (5.3)$$

Für $T < 0.2 \text{ K}$ wird $(C - C_{\text{nuk}})/T$ dann konstant, wie es für Elektronen im LFF-Bild erwartet wird. Die Beobachtung von NFF-Verhalten impliziert die Existenz eines QKP bei $B \approx 8.0 \text{ T}$, jedoch nicht genau bei $B = 8.0 \text{ T}$, wie sich aus dem „Crossover“ zu LFF-Verhalten bei tiefen Temperaturen schließen lässt.

Abbildung 5.3 zeigt in halblogarithmischer Darstellung die Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $T \geq 0.9 \text{ K}$, also im paramagnetischen Zustand, wobei die Kurven für $B = 2.0 \text{ T}$, 1.0 T und $B = 0$ um 0.05 J/mol K^2 , 0.1 J/mol K^2 und 0.15 J/mol K^2

verschoben sind. Die Daten für $B \leq 2$ T lassen sich von etwa 1.0 K bis 2.0 K durch

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = g \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (5.4)$$

annähern, Fits mit Gleichung 5.3 liefern deutlich schlechtere Ergebnisse. Für $B = 0$ wurde $(C - C_{\text{nuk}})/T$ auch bis 4.0 K gemessen, und die $\ln(T_0/T)$ -Abhängigkeit lässt sich über den gesamten Temperaturbereich von 1.0 K bis 4.0 K verfolgen. Dabei sind g und T_0 für alle Felder nahezu konstant und betragen $g = (0.400 \pm 0.001)$ J/mol K² und $T_0 = (7.7 \pm 0.1)$ K. Wie oben beschrieben, stellt sich bei $B = 8.0$ T die Situation umgekehrt dar, hier funktioniert die Anpassung des logarithmischen schlechter als die des \sqrt{T} -Verhaltens. Eine $\ln(T_0/T)$ -Abhängigkeit wird im Rahmen der SCR-Theorie in der Nähe des antiferromagnetischen quantenkritischen Punkts bei dreidimensionalen Fluktuationen für Temperaturen oberhalb des Temperaturbereichs, in dem \sqrt{T} -Verhalten herrscht, erwartet.

Das Verhältnis der Änderung der spezifischen Wärme bei T_N , bestimmt mit Hilfe der Entropiebalance, zur gemäß Gleichung 5.4 zu T_N extrapolierten spezifischen Wärme des paramagnetischen Zustands $C_n = \gamma_n(T_N)T_N$ beträgt bei $B = 0$:

$$\frac{C(T_N) - \gamma_n(T_N)T_N}{\gamma_n(T_N)T_N} = 0.49 \pm 0.02. \quad (5.5)$$

Da im Rahmen der Molekularfeldnäherung für eine sich auf der gesamten Fermi-Fläche ausbildende Energielücke $\Delta C(T_N)/C_n = 1.43$ gilt, kann abgeschätzt werden, dass etwa ein Drittel der Fermi-Fläche von CeCu₂Si₂ des A-Typs eine Energielücke im SDW-Zustand aufweist. Ohne Normierung auf C_n erhält man $C(T_N) - \gamma_n(T_N)T_N = 0.37$ J/mol K $\approx 0.04R$, wobei R die universelle Gaskonstante bezeichnet. Unter Verwendung der Spinquantenzahl s gilt für den Sprung der spezifischen Wärme bei T_N [90]:

$$\Delta C(T_N) = C(T_N) - C_n(T_N) = 5R \frac{s(s+1)}{(s+1)^2 + s^2}. \quad (5.6)$$

Für ein Kramers-Dublett als Grundzustand wie in CeCu₂Si₂ ist $s = 1/2$, und damit $\Delta C(T_N) = 3R/2$. Die Änderung der spezifischen Wärme bei T_N ist in CeCu₂Si₂ des A-Typs deutlich kleiner, was auf ein durch den Kondo-Effekt reduziertes magnetisches Moment hinweist. Der experimentell für $\Delta C(T_N)$ ermittelte Wert entspricht einem effektiven Spin $s_{\text{eff}} \approx 0.013$.

5.1.2 CeCu₂Si₂ des A/S-Typs

Die Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu₂Si₂ des A/S-Typs in verschiedenen Magnetfeldern² $B \leq 2.0$ T ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bei $B = 0, 0.5$ T und 0.7 T weist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zwei Maxima auf, die mit Phasenübergängen in den magnetisch geordneten und in den supraleitenden Zustand assoziiert sind. Während T_N mit steigendem Magnetfeld nur

²Die gewählten Magnetfelder entsprechen denen, für die Neutronenstreudaten vorliegen, vgl. Abbildung 4.5.

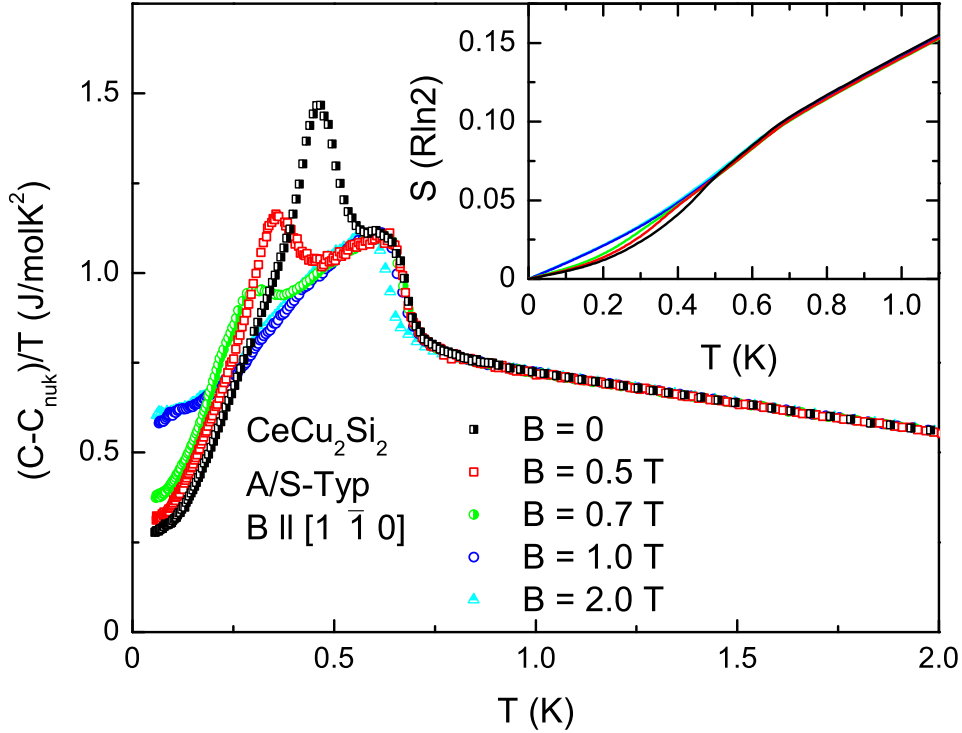


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Während der Phasenübergang in den magnetisch geordneten Zustand von zweiter Ordnung ist, ist der Übergang in die supraleitende Phase von erster Ordnung und stark verbreitert. Das Inset zeigt die durch Integrieren von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nach Extrapolation zu $T \rightarrow 0$ berechnete Entropie S in Einheiten von $R \ln 2$, wobei die Farbkodierung der für $(C - C_{\text{nuk}})/T$ benutzten entspricht. Für $T > T_c(B)$ ist S in allen Magnetfeldern äquivalent.

geringfügig verringert wird, wird T_c stark unterdrückt, so dass bei $B = 1.0 \text{ T}$ lediglich noch ein sehr kleines Maximum bei 0.12 K zu beobachten ist. Bei $B = 2.0 \text{ T}$ tritt keine Supraleitung mehr auf. Wie μSR -Messungen an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs implizieren [125], ist der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand von erster Ordnung, das heißt, die spezifische Wärme sollte ein scharfes Maximum bei T_c zeigen. Dies ist zwar nicht der Fall, das Maximum am Übergang ist stark verbreitert. Allerdings weist die Anomalie in $(C - C_{\text{nuk}})/T$ eindeutig nicht die typische λ -Form eines Phasenübergangs zweiter Ordnung auf, sondern eine symmetrische Temperaturabhängigkeit, wie sie eher für einen Übergang erster Ordnung erwartet wird.

Das Inset von Abbildung 5.4 zeigt die Entropie

$$S = \int_0^T \frac{C - C_{\text{nuk}}}{T} dT, \quad (5.7)$$

die aus den zu null extrapolierten Messwerten für $(C - C_{\text{nuk}})/T$ berechnet wurde. Es gilt $S = R \ln(2s + 1)$, wobei R die universelle Gaskonstante und s der effektive Spinzustand des geordneten Moments ist. Für das Grundzustandsdublett in CeCu_2Si_2 gilt $s = 1/2$. Aus der Temperatur, bei der die Entropie S den Wert $0.5R \ln 2$ erreicht, kann im Rahmen des Spin-1/2-Einzelionen-Kondo-Modells die Kondo-Temperatur abgeschätzt

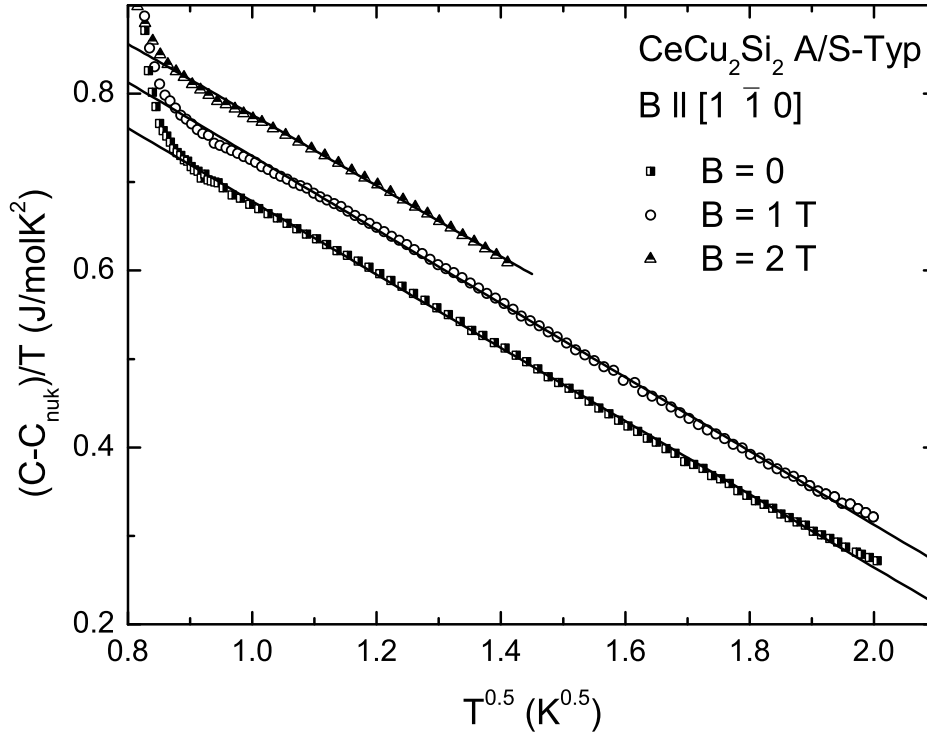


Abbildung 5.5: Durch die Temperatur dividierte spezifische Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs in Abhängigkeit von \sqrt{T} in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern bei $0.64 \text{ K} \leq T \leq 4.0 \text{ K}$. Der Übersichtlichkeit halber sind die Messdaten für $B = 2.0 \text{ T}$ um 0.05 J/mol K^2 , die für $B = 0$ um -0.05 J/mol K^2 verschoben. Messungen bei $B = 0.5 \text{ T}$ und 0.7 T zeigen analoges Verhalten. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$.

werden [138, 139]:

$$T_K = 2 \cdot T(S = 0.5R \ln 2). \quad (5.8)$$

Die Extrapolation von S zu $0.5R \ln 2$ in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs ergibt $T_K \approx 11 \text{ K}$. Dies stimmt mit E. Lengyels Messungen der spezifischen Wärme [140] überein und steht ebenso im Einklang mit der aus Neutronenstreu- [141] oder Widerstandsmessungen [11] gewonnenen Kondo-Temperatur. Bei T_N beträgt S etwa $0.1R \ln 2$. In allen Magnetfeldern ist die Entropie im supraleitenden Zustand kleiner als im normalleitenden, $S_s < S_n$, und bei $T = T_c$ gilt $S_s = S_n$.

$(C - C_{\text{nuk}})/T$ kann im paramagnetischen Bereich bei Temperaturen $1.0 \text{ K} < T < 4.0 \text{ K}$ durch $\gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ angenähert werden, wie in Abbildung 5.5 exemplarisch für $B = 0, 1.0 \text{ T}$ und 2.0 T veranschaulicht. Dabei sind γ_0^* und a für alle untersuchten Magnetfelder annähernd gleich und betragen $\gamma_0^* = (1.14 \pm 0.01) \text{ J/mol K}^2$ und $a = (0.41 \pm 0.01) \text{ J/mol K}^{5/2}$. Sowohl γ_0^* als auch a sind damit kleiner als im A-Typ bei $B = 8.0 \text{ T}$. In Messungen des elektrischen Widerstands an anderen Einkristallen des A/S-Typs konnte ein Übergang zu LFF-Verhalten im hier betrachteten Magnetfeldbereich für $T < 1.6 \text{ K}$ nachgewiesen werden [122]. Messungen der spezifischen Wärme an einem Polykristall des A/S-Typs zeigten jedoch im gesamten Temperaturbereich einen stark temperaturabhängigen Koeffizienten γ_n [112]. Ein Übergang zu einer an-

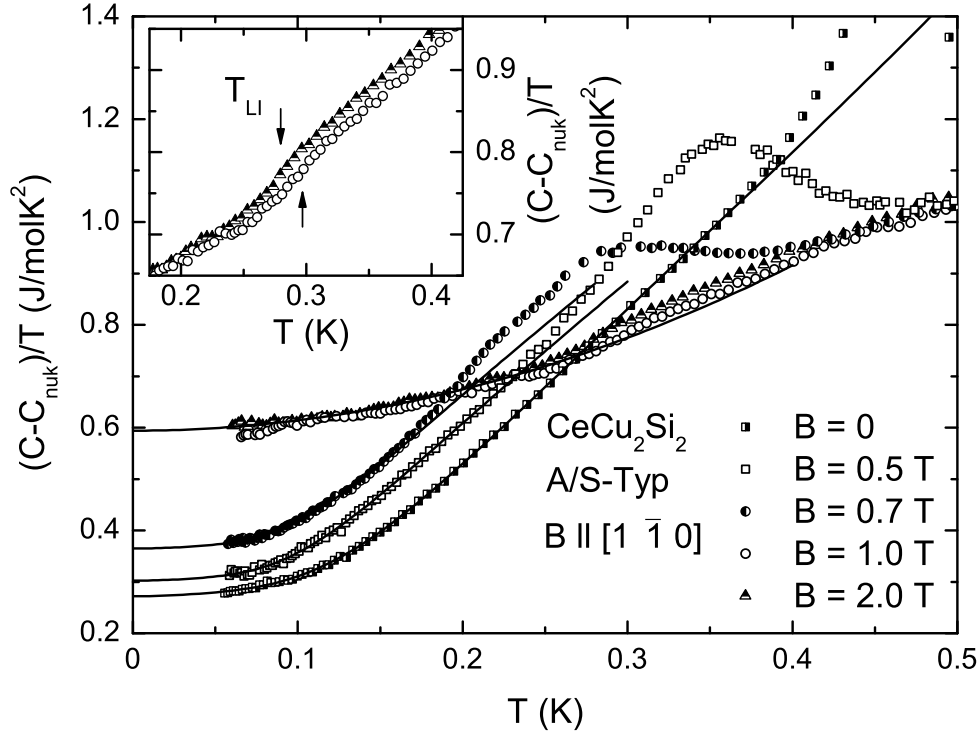


Abbildung 5.6: Tieftemperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien entsprechen bei $B \leq 0.7 \text{ T}$ Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = A/T \exp(-DT_c/T) + \gamma_0 + \zeta T^2$ im Temperaturbereich $T \leq T_c/2$ bzw. bei $B = 2.0 \text{ T}$ einem Fit gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ für $T \leq 0.25 \text{ K}$. Für $B = 1.0 \text{ T}$ ist kein Fit möglich, da der Anpassungsbereich $T \leq T_c/2$ zu klein ist. Im Inset ist ein Ausschnitt der Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 1.0 \text{ T}$ und 2.0 T dargestellt. Der Pfeil mit der Spitze nach oben kennzeichnet den Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der SDW bei $B = 1.0 \text{ T}$, der mit der Spitze nach unten den Lock-in-Übergang bei $B = 2.0 \text{ T}$. T_{LI} entspricht der Temperatur, bei der die erste Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nach T maximal ist.

deren Temperaturabhängigkeit als $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ deutet sich auch leicht in Abbildung 5.5 bei $\sqrt{T} \approx 1.3 \text{ K}^{1/2}$ ($T \approx 1.7 \text{ K}$) an.

$(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei tiefen Temperaturen $T \leq 0.5 \text{ K}$ zeigt Abbildung 5.6. Aus Neutronenstreuexperimenten in Kombination mit Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität am auch in dieser Arbeit untersuchten CeCu_2Si_2 -Einkristall des A/S-Typs ist bekannt, dass die magnetische Intensität bei $B = 0$ für $T < 0.4 \text{ K}$, bei $B = 0.5 \text{ T}$ für $T < 0.2 \text{ K}$ und bei $B = 0.7 \text{ T}$ für $T < 0.1 \text{ K}$ verschwindet ([103], Abbildung 4.5). Bei $B = 1.0 \text{ T}$ und 2.0 T geht die magnetische Intensität bei tiefsten Temperaturen in die Sättigung über.

Bei $B = 2.0 \text{ T} > B_{c2}$ lässt sich die durch T dividierte spezifische Wärme im Bereich $0.05 \text{ K} < T \leq 0.25 \text{ K}$ analog zum A-Typ mit $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ beschreiben. Bei $T \approx 0.3 \text{ K}$ wird eine kleine, breite Anomalie beobachtet, die sich dem aus den Neutronenstreuexperimenten an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs und des A-Typs bekannten Lock-in-Übergang zuordnen lässt. Dieser kann analog bei etwas höheren Temperaturen auch bei $B = 1.0 \text{ T}$ beobachtet werden; bei kleineren Magnetfeldern wird er allerdings vom

Übergang in den supraleitenden Zustand überdeckt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei $T < T_c$ können Aussagen über die Energielücke im supraleitenden Zustand Δ getroffen werden. Da $C - C_{\text{nuk}}$ im Vortextzustand zusätzlich zum Anteil der an der Supraleitung teilnehmenden Elektronen C_s einen magnetfeldabhängigen Beitrag $(C - C_{\text{nuk}}) \propto T$ aufgrund von Anregungen im normalleitenden Vortexkern und einen Beitrag $(C - C_{\text{nuk}}) \propto T^3$ aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Vortices enthält, wird für $B = 0.5 \text{ T}$ und 0.7 T folgender Ausdruck an $(C - C_{\text{nuk}})/T$ angepasst:

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = C_s/T + \gamma_0 + \zeta T^2. \quad (5.9)$$

Die spezifische Wärme bei $B = 1.0 \text{ T}$ kann nicht gefittet werden, da wegen $T_c = 0.12 \text{ K}$ der Gültigkeitsbereich des Fits zu klein ist. Für C_s werden verschiedene Ansätze probiert: Zum einen die für nicht vollständig ausgebildete Energielücken erwarteten Potenzgesetze, zum anderen die exponentielle Temperaturabhängigkeit der s-Wellen-Supraleitung. Die besten Ergebnisse werden mit letzterem Ansatz erzielt, also

$$\frac{C_s}{T} = \frac{A}{T} \exp\left(-D \frac{T_c}{T}\right). \quad (5.10)$$

Die Anpassung von Gleichung 5.9 an die Messwerte gelingt für $B = 0.5 \text{ T}$ bis $T \approx 0.25 \text{ K}$ und für $B = 0.7 \text{ T}$ bis $T \approx 0.18 \text{ K}$.

Wie in Abbildung 5.6 zu sehen, liefert die Anwendung des oben angegebenen Fits (Gleichung 5.9 mit 5.10) auch auf $B = 0$ eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den Messwerten bis $T \approx 0.4 \text{ K}$. Das Auftreten des Terms $C/T \propto T^2$ lässt sich hier jedoch weder auf Vortices noch, wie bei $B = 2.0 \text{ T}$ oder im A-Typ beobachtet, auf langreichweitige antiferromagnetische Ordnung zurückführen, die in diesem Temperaturbereich vollständig unterdrückt ist. Realistischer erscheint daher die Interpretation der Daten, nach der C_s/T im Bereich $0.16 \text{ K} < T < 0.4 \text{ K}$ linear von der Temperatur abhängt und bei $T < 0.18 \text{ K}$ einer T^2 -Abhängigkeit, bei $T < 0.15 \text{ K}$ sowohl einer exponentiellen als auch einer T^2 -Abhängigkeit, genügt, wie in Abbildung 5.7 gezeigt. Dabei wird der genauere Fit mit der T^2 -Abhängigkeit erzielt, wie sie für p-Wellen-Supraleitung erwartet wird. Andere Hinweise auf Triplett-Supraleitung im System CeCu_2Si_2 existieren jedoch nicht. Vielmehr sind Ergebnisse anderer Messmethoden und theoretischer Überlegungen nicht mit dem Triplett-Szenario kompatibel [2, 133] (siehe Kapitel 6.2.4).

Ob die BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung eine gute Beschreibung der Wärmekapazität bei $B = 0$ darstellt, lässt sich am besten überprüfen wie im Inset zu Abbildung 5.7 vorgeführt. Aufgetragen ist dort in logarithmischer Skala die mit dem supraleitenden Zustand assoziierte spezifische Wärme von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $B = 0$, C_s , mit $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$, normiert auf die von $T > T_N$ auf T_c extrapolierte spezifische Wärme des paramagnetischen Zustands $\gamma_n(T_c)T_c$, über dem Verhältnis T_c/T . Für γ_0 wird dabei der aus der Anpassung von Gleichung 5.9 mit 5.10 ermittelte Wert eingesetzt (siehe Tabelle 5.1). Die bei einer vollständig ausgebildeten Energielücke erwartete exponentielle Temperaturabhängigkeit schlägt sich in dieser Auftragung in einem linearen Verlauf nieder. Das Inset zeigt des Weiteren die in [142] nach der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung berechnete, normierte Wärmekapazität. Es lässt

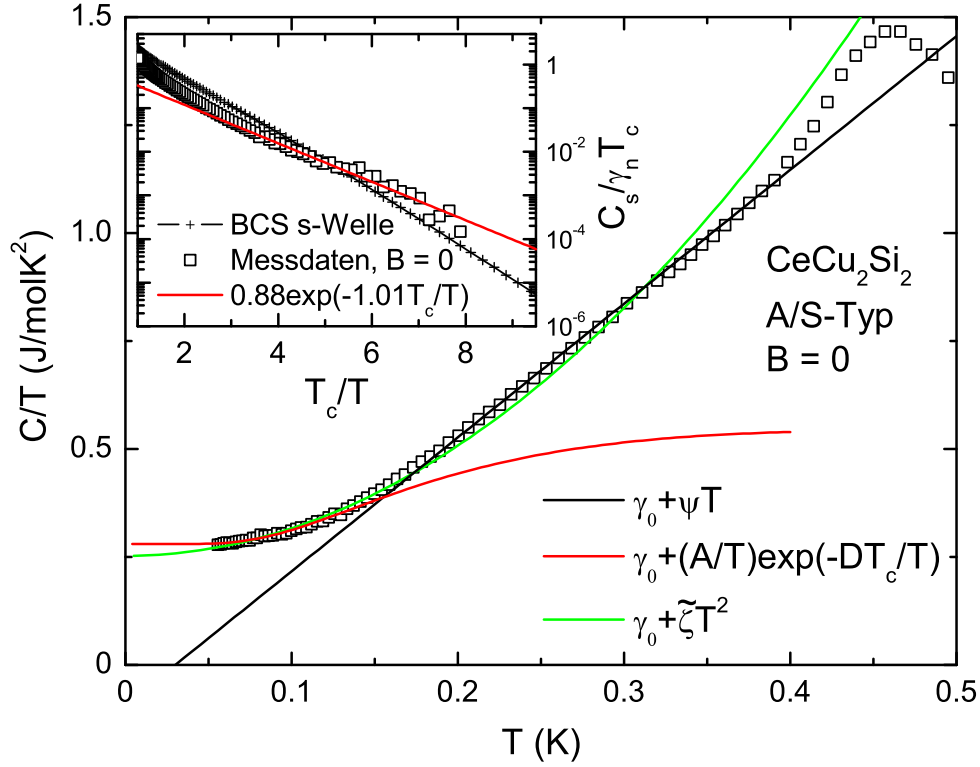


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $B = 0$ im Temperaturbereich $T \leq 0.5 \text{ K}$. Die schwarze Linie entspricht einem Fit gemäß $C/T = \gamma_0 + \psi T$, der im Temperaturbereich $0.16 \text{ K} < T < 0.4 \text{ K}$ eine gute Beschreibung der Messdaten liefert. Der Temperaturbereich $T < 0.18 \text{ K}$ kann mit $C/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ (grüne Linie), bis $T < 0.15 \text{ K}$ auch durch $C/T = \gamma_0 + A/T \exp(-DT_c/T)$ (rote Linie) angepasst werden, wobei die T^2 -Abhängigkeit die Messdaten besser wiedergibt. Das Inset zeigt einen Vergleich der spezifischen Wärme $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$ bei $B = 0$ in A/S-Typ- CeCu_2Si_2 zur im Rahmen der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung berechneten Wärmekapazität gemäß [142], beide normiert auf die zu T_c extrapolierte spezifische Wärme des Normalzustands, $\gamma_n T_c$, und aufgetragen über T_c/T . Die rote Linie stellt den angegebenen exponentiellen Fit im Bereich $3 < T_c/T < 8$ dar, der mit dem im Hauptbild gezeigten identisch ist.

sich eine deutliche Diskrepanz zwischen den Messdaten für $C_s/\gamma_n T_c$ und dem BCS-Verlauf feststellen, wobei die Messung bei großen T_c/T etwas oberhalb, bei kleinen etwas unterhalb der Berechnung verläuft. Im Bereich $T_c/T > 3$, also von $T \approx 0.05 \text{ K}$ bis $T \approx 0.15 \text{ K}$, zeigen die Messdaten eine annähernd lineare Abhängigkeit von T_c/T wie $0.88 \exp(-1.01 T_c/T)$. Der von der BCS-Theorie vorhergesagte Anstieg ist mit 8.5 etwa eine Größenordnung höher, während der gefittete Vorfaktor des Exponenten etwa 50 % von 1.44, dem für einen Temperaturbereich $2.5 < T_c/T < 6$ berechneten Faktor, abweicht. Die spezifische Wärme in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs kann also nicht über einen ausgedehnten Temperaturbereich im Rahmen der BCS-Theorie beschrieben werden.

Das Verhältnis der Änderung der spezifischen Wärme bei T_c zur mit dem normalleitenden, paramagnetischen Zustand assoziierten, zu T_c extrapolierten spezifischen Wärme, für das im Rahmen der BCS-Theorie der Wert 1.43 vorhergesagt wird (Glei-

Tabelle 5.1: Fitparameter für die durch T dividierte spezifische Wärme von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs. Für $B \leq 0.7 \text{ T}$ wurde $(C - C_{\text{nuk}})/T = A/T \exp(-DT_c/T) + \gamma_0 + \zeta T^2$ im Temperaturbereich $T \leq T_c/2$ an die Daten angepasst. Bei $B = 2.0 \text{ T}$ gilt für $T \leq 0.25 \text{ K}$ $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$. Die spezifische Wärme für $B = 1.0 \text{ T}$ konnte nicht gefittet werden, da aufgrund der kleinen Übergangstemperatur T_c der Anpassungsbereich zu klein ist.

B (T)	γ_0 (J/mol K ²)	ζ (J/mol K ⁴)	A (J/mol K)	D
0	0.272 ± 0.001	2.962 ± 0.231	0.874 ± 0.043	1.479 ± 0.014
0.5	0.303 ± 0.004	2.985 ± 0.777	0.569 ± 0.081	1.505 ± 0.026
0.7	0.365 ± 0.004	3.090 ± 1.108	0.556 ± 0.061	1.712 ± 0.074
1.0	≈ 0.56	–	–	–
2.0	0.594 ± 0.001	2.010 ± 0.031	–	–

chung 3.15), beträgt bei $B = 0$:

$$\frac{C(T_c) - \gamma_0 T_c - \gamma_n(T_c) T_c}{\gamma_n(T_c) T_c} = 0.48 \pm 0.06, \quad (5.11)$$

ist also wiederum deutlich kleiner als erwartet. Bei T_N ergibt sich:

$$\frac{C(T_N) - \gamma_n(T_N) T_N}{\gamma_n(T_N) T_N} = 0.38 \pm 0.04, \quad (5.12)$$

was auf eine Energielücke auf etwa einem Viertel der Fermi-Fläche schließen lässt. Dies entspricht einer Änderung von $\Delta C(T_N) \approx 0.21 \text{ J/mol K} = 0.03R$ und ist damit signifikant kleiner als $3R/2$, der im Rahmen der Molekularfeldnäherung erwartete Sprung bei T_N . Wie im A-Typ deutet dies auf ein durch den Kondo-Effekt reduziertes magnetisches Moment hin ($s_{\text{eff}} \approx 0.013$). Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der Nähe der beiden Übergangstemperaturen T_c und T_N zueinander im A/S-Typ die Extrapolation von C/T zwischen 0.57 K und 0.62 K recht problematisch und daher stark fehlerbehaftet ist.

Diskussion der Fitparameter von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei tiefen Temperaturen

Die Fitparameter für die Temperaturabhängigkeit der durch T dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs gemäß Gleichung 5.9 mit 5.10 bei Temperaturen $T \leq T_c/2$ ($B \leq 0.7 \text{ T}$) bzw. $T \leq 0.25 \text{ K}$ ($B = 2.0 \text{ T}$) sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Wie zu erwarten, wird der temperaturunabhängige Beitrag zu $(C - C_{\text{nuk}})/T$, γ_0 , mit steigendem Magnetfeld größer, da bei $B > 0$ durch Anregungen im Vortextkern der Anteil zu γ_0 beitragender, nicht an der Supraleitung teilhabender Elektronen zunimmt. Auffällig ist, dass die Extrapolation zu $T \rightarrow 0$ auch bei $B = 0$ auf einen großen Wert von γ_0 führt. Dies impliziert eine beträchtliche Zustandsdichte von normalleitenden Elektronen auch bei $B = 0$, obwohl Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen (Abbildung 4.5) nicht auf eine perkolative Natur der Supraleitung hindeuten. Allerdings ist es

nicht klar, ob alle Energiebänder an der Bildung des supraleitenden Zustands teilhaben. Für d-Wellen-Supraleitung wird für die Magnetfeldabhängigkeit der Anregungen im Vortextkern das Verhalten $\gamma_0(B) - \gamma_0(B = 0) \propto (B/B_{c2})^\beta$ mit $\beta \approx 0.5$ [143, 144] vorhergesagt und zum Beispiel bei den Hochtemperatur-Supraleitern auf Kupratbasis auch beobachtet [145]. Bei isotroper s-Wellen-Paarung wird $\beta = 1$ erwartet; im anisotropen Fall kann β allerdings auch deutlich kleiner als 1 werden [144]. In CeCu₂Si₂ des A/S-Typs folgt $\gamma_0(B)$ keiner einfachen $(B/B_{c2})^\beta$ -Abhängigkeit. Ein Vergleich zwischen $\gamma_0(B = 2.0 \text{ T})$ des A/S- und des A-Typs zeigt, dass $\gamma_0(2.0 \text{ T})$ im A-Typ deutlich größer als im A/S-Typ ist.

Der Vorfaktor ζ des Terms $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T^2$ nimmt bei steigendem Magnetfeld $B < B_{c2}$ nur wenig zu, obwohl durch die ebenso steigende Vortextdichte deutlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den Vortices auftreten sollten. Außerdem wird die magnetische Ordnung, die im A-Typ ebenfalls einen zu T^2 proportionalen Beitrag zu $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zur Folge hat, mit steigendem Magnetfeld weniger unterdrückt. Dies deutet an, dass durch die in A/S-Typ-CeCu₂Si₂ auftretende Phasenseparation in supraleitende und antiferromagnetische Volumina Wechselwirkungen zwischen den Vortices schwach sind. Dass ζ auch bei $B = 0$ zur Anpassung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nötig und darüber hinaus nur unwesentlich kleiner als bei $B > 0$ ist, weist darauf hin, dass neben der exponentiellen Temperaturabhängigkeit ein zu T^2 proportionaler Term zur Beschreibung von C_s/T insbesondere bei $B = 0$ unerlässlich ist. Bei $B = 2.0 \text{ T} > B_{c2}$ ist ζ , das nunmehr nur noch durch die antiferromagnetische SDW bestimmt wird, kleiner als für $B < B_{c2}$, aber unerwarteterweise größer als im A-Typ.

Der mit der Energielücke im supraleitenden Zustand korrelierte Parameter D ist für alle Magnetfelder etwas größer als der aus der Anwendung der BCS-Theorie folgende Wert 1.44 und steigt mit B leicht an. Der Vorfaktor A wird, den sinkenden Beitrag supraleitender Elektronen zur spezifischen Wärme widerspiegelnd, mit steigendem Magnetfeld kleiner. Versuche, C_s/T über den gesamten Bereich $T \leq T_c/2$ mit der für d-Wellen-Supraleitung erwarteten linearen Temperaturabhängigkeit anzunähern, liefern auch unter Einbeziehung des Beitrags $C/T \propto T^2$ schlechtere Resultate als eine exponentielle Temperaturabhängigkeit von C_s/T . Allerdings erscheint auch die Möglichkeit plausibel, insbesondere in Anbetracht der Messdaten für $B = 0$, dass bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs eine lineare Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ vorliegt, die zu tieferen Temperaturen hin in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht. Analog dazu ergaben ältere Messungen der spezifischen Wärme an Polykristallen von S-Typ-CeCu₂Si₂ bei $B = 0$, dass sich C/T im Temperaturbereich $T < T_c$ weder durch eine rein exponentielle noch ausschließlich durch eine T^n -Abhängigkeit, wobei n über den gesamten Temperaturbereich konstant ist, beschreiben lässt [146]. Wie bei den gezeigten Messungen ist C/T bei tiefen Temperaturen eher proportional zu T^2 , bei Temperaturen nahe T_c eher zu T . Daraus wird in [146] die Schlussfolgerung gezogen, dass keine temperaturunabhängige Energielücke in CeCu₂Si₂ existiert. Etwas weniger scharf formuliert, lassen die im Rahmen dieser Arbeit an einem Einkristall von CeCu₂Si₂ des A/S-Typs durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme nicht auf eine eindeutige Form der Energielücke der Supraleitung bezüglich der Fermi-Fläche des Systems schließen.

5.2 Neutronenspinecho-Experimente

Um zu überprüfen, ob die in CeCu_2Si_2 des A-Typs im Gegensatz zum A/S-Typ beobachtete endliche magnetische Korrelationslänge (siehe Abschnitt 4.1) auch eine endliche Lebensdauer der magnetischen Ordnung nach sich zieht, wurden NSE-Experimente an Einkristallen beider Typen durchgeführt [147]. Bei den Einkristallen handelt es sich um dieselben, an denen auch die spezifische Wärme gemessen wurde. Die Spinechotechnik erreicht zum einen eine bessere Energieauflösung als die Dreiachsenspektroskopie, wobei dadurch, dass eine geringere Impulsauflösung erforderlich ist, der Intensitätsverlust akzeptabel bleibt. Zum anderen können dynamische Prozesse auf einer Zeitskala größer als 10^{-10} s untersucht werden. Um optimale Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die NSE-Messungen an den beiden Kristallen in möglichst genau gleicher Konfiguration des Spektrometers IN11 (ILL, Grenoble) durchgeführt. Dabei musste der Neutronenspin absichtlich aus der $[1\ 1\ 0][0\ 0\ 1]$ -Streuebene gedreht werden, nachdem bei anderen Polarisationsrichtungen kein Spinecho beobachtet wurde, woraus geschlossen werden kann, dass die magnetischen Momente in CeCu_2Si_2 in der Streuebene ausgerichtet sind. Die mittlere Wellenlänge der Neutronen betrug $\lambda = 6.1$ Å. Durch die breite Wellenlängenverteilung der einfallenden Neutronen, die bei der relativ groben Monochromatisierung mittels eines Geschwindigkeitsselektors entsteht, hat jede Echogruppe eine Einhüllende, die der Fourier-Transformierten der Wellenlängenverteilung entspricht. Zunächst wurde also durch Messung einer gesamten Echogruppe an der \vec{Q} -Position der antiferromagnetischen Satelliten, $\vec{Q}_{\text{AF}} \approx (0.22\ 0.22\ 1.47)$, das Zentrum der Echogruppe bestimmt. Dadurch war es im Folgenden möglich, jeweils nur 4 Echoperioden um das Zentrum herum zu 8 Punkten pro Periode aufzuzeichnen. Die Messungen an CeCu_2Si_2 des A-Typs wurden bei $T = 0.072$ K und $T = 0.60$ K durchgeführt. Erstere entspricht einer Temperatur unterhalb des im elektrischen Widerstand beobachteten breiten Übergangs in den supraleitenden Zustand, bei der die magnetischen Bragg-Reflexe deutlich gegenüber der instrumentellen Auflösung verbreitert sind. Im Gegensatz dazu haben die Reflexe bei $T = 0.60$ K eine auflösungsbegrenzte Breite. Für die Messungen an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs wurde die Temperatur $T = 0.45$ K gewählt. Bei dieser Temperatur ist die Probe schon supraleitend, allerdings ist die magnetische Intensität auf etwa die Hälfte ihres Maximalwerts, der bei $T = T_c$ vorliegt, abgesenkt. Die Echoamplitude für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs war also deutlich kleiner zu erwarten als im A-Typ, zumal schon der Maximalwert der magnetischen Intensität im A/S-Typ bei $B = 0$ etwa um die Hälfte gegenüber dem des A-Typs verringert ist, und die Masse des A/S-Kristalls ebenso nur etwa die Hälfte der Masse des A-Kristalls beträgt. Dies bestätigt Abbildung 5.8, in der Spinechos für eine kurze und eine lange Fourierzeit für CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.072$ K und $T = 0.60$ K und für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $T = 0.45$ K dargestellt sind. Eine kurze Fourierzeit ist gleichbedeutend mit einem kleinem Gesamtpräzessionswinkel, eine lange Fourierzeit mit einem großen. Wie erwartet, ist die Spinechoamplitude bei kurzen Fourierzeiten im A/S-Typ rund zehnmal kleiner als im A-Typ bei tiefen Temperaturen.

Bei kurzen Fourierzeiten ist auch die Echoamplitude in CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.60$ K aufgrund der bei Annäherung an T_N kleiner werdenden magnetischen

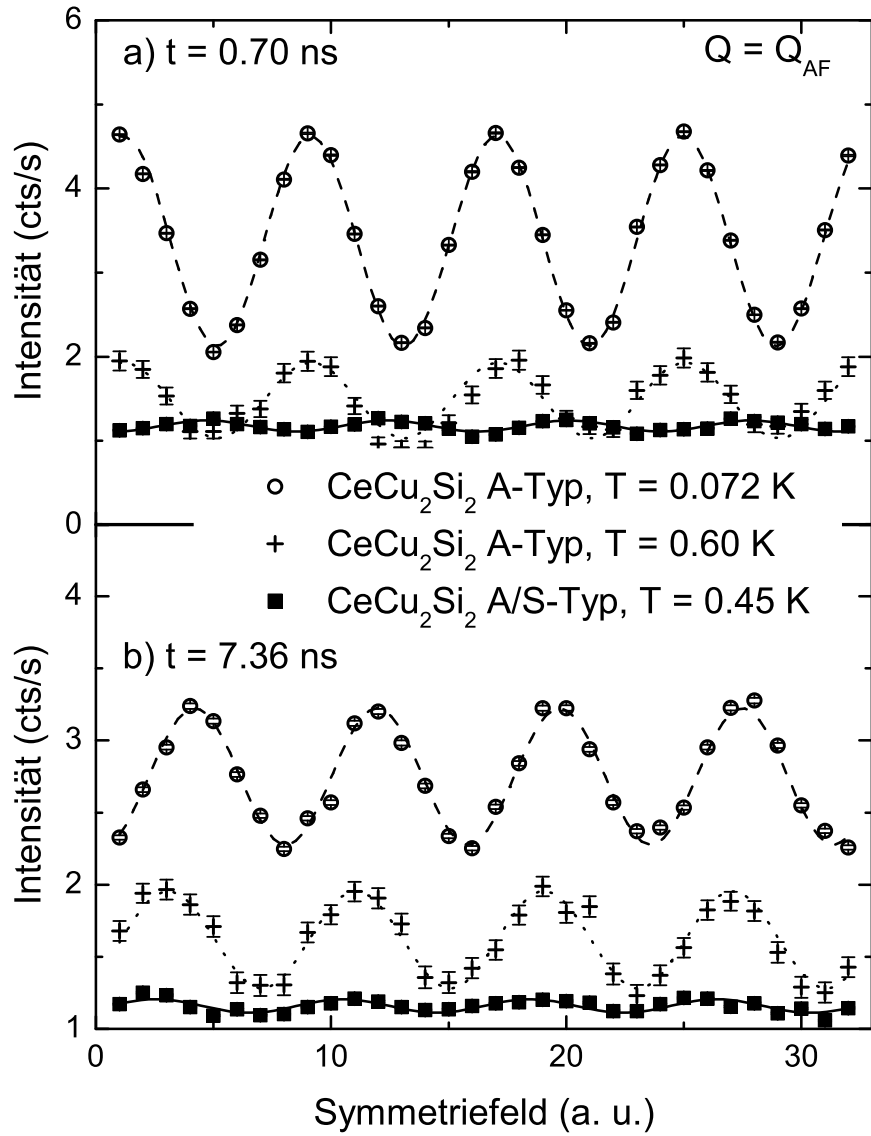


Abbildung 5.8: Spinechospektren für CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.072\text{ K}$ und $T = 0.60\text{ K}$ sowie für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $T = 0.45\text{ K}$, aufgenommen an der \vec{Q} -Position der magnetischen Reflexe $\vec{Q}_{\text{AF}} \approx (0.22\ 0.22\ 1.47)$ (a) bei einer Fourierzeit $t = 0.70\text{ ns}$, also kleinem Gesamtpräzessionswinkel, und (b) bei einer Fourierzeit $t = 7.36\text{ ns}$, also großem Gesamtpräzessionswinkel. Die magnetische Intensität und damit die Echoamplitude ist im A/S-Typ stark gegenüber dem A-Typ verringert. Die Echoamplitude im A-Typ bei $T = 0.072\text{ K}$ ist bei der langen Fourierzeit deutlich kleiner als bei der kurzen, während sich die Amplituden des A/S-Typs und des A-Typs bei $T = 0.60\text{ K}$ bei verschiedenen Fourierzeiten nur wenig unterscheiden.

Intensität gegenüber der Amplitude bei $T = 0.072\text{ K}$ stark verringert. Bei langen Fourierzeiten wird die Diskrepanz deutlich kleiner. An die Spinechos ist eine Sinusfunktion angepasst, wobei die Amplitude der Sinusfunktion bei gegebener Fourierzeit t proportional zur intermediären Streufunktion $S(\vec{Q}, t)$ ist.

Die Auswertung der Spinechos wird beträchtlich dadurch erschwert, dass die Un-

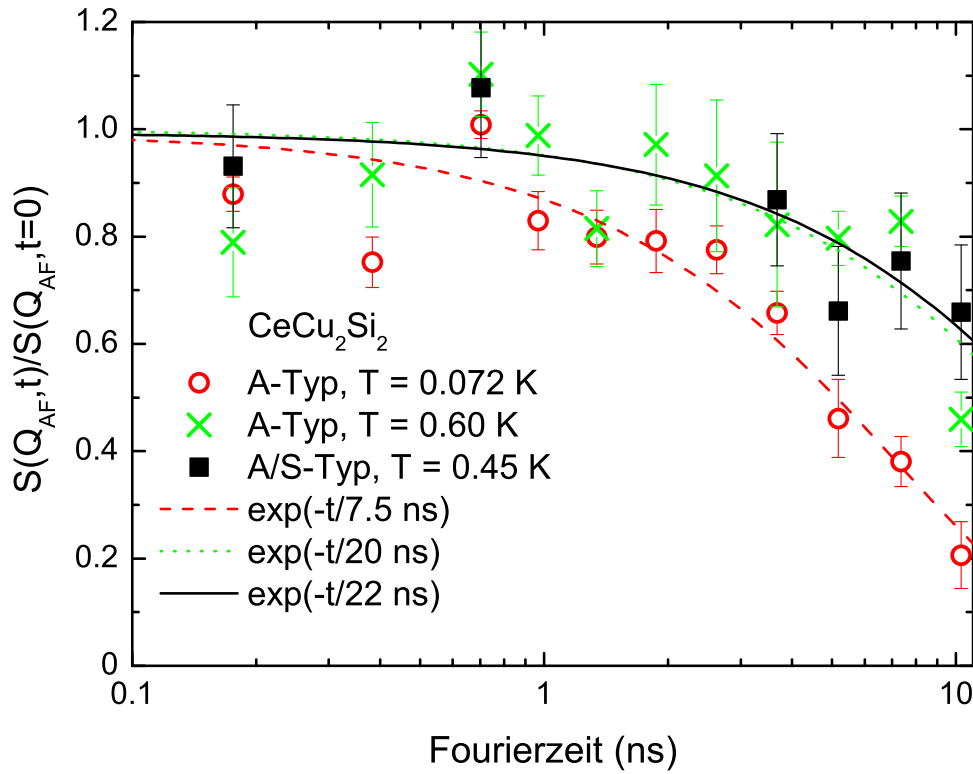


Abbildung 5.9: Auf $S(\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}}, t = 0)$ normierte intermediäre Streufunktion $S(\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}}, t)$ für CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.072 \text{ K}$ und $T = 0.60 \text{ K}$ sowie für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $T = 0.45 \text{ K}$, aufgetragen über der Fourierzeit t in logarithmischer Skala. Die Linien zeigen exponentielle Anpassungen der Daten, wobei beachtet werden sollte, dass die übliche Normierung auf $S(\vec{Q}, t)/S(\vec{Q}, 0)$ einer rein elastisch streuenden Probe nicht durchgeführt werden konnte und die der Lebensdauer τ der magnetischen Ordnung entsprechenden Abklingzeiten daher nur als untere Grenzen für τ betrachtet werden sollten (siehe Text). $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)/S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)$ klingt in CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.072 \text{ K}$ deutlich schneller ab als in den anderen beiden Fällen, was auf eine erhöhte Fluktuationsrate der magnetischen Ordnung hinweist.

tergrundintensität an IN11 stark durch umliegende Instrumente beeinflusst wird. Dem teilweise während einer Echoaufnahme variierenden Untergrund wird Rechnung getragen, indem die Zählrate in den Kanälen des Flächendetektors, die außerhalb des Bereichs liegen, der vom magnetischen Reflex erfasst wird, als ein Maß für die Untergrundintensität verwendet und von der gemessenen Intensität subtrahiert wird. Dennoch waren insbesondere die Ergebnisse der vor jedem Echozyklus durchgeführten Polarisationsanalyse so widersprüchlich, dass sie nicht wie üblich zur Berechnung des magnetischen Moments herangezogen werden konnten.

Die auf $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t = 0)$ normierte intermediäre Streufunktion in Abhängigkeit von der Fourierzeit zeigt Abbildung 5.9. Das Abklingen von $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)/S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)$ kann mit einer Exponentialfunktion angepasst werden:

$$\frac{S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)}{S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.13)$$

wobei die Abklingzeit der Exponentialfunktion der Lebensdauer τ der magnetischen

Ordnung entspricht. Bei großen t , also hohen Magnetfeldern, bewirken Feldinhomogenitäten oder zunehmende Depolarisierung des Neutronenstrahls eine von der Spektrometerkonfiguration abhängige Abnahme von $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)/S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)$, die nicht auf Probeneffekte zurückzuführen ist. Dies wird üblicherweise durch eine Normierung auf die bei gleicher Streugeometrie gemessene intermediäre Streufunktion einer rein elastisch streuenden Referenzprobe, meist TiZr, ausgeglichen. In der für die Experimente an CeCu_2Si_2 verwendeten Konfiguration wurden an der rein elastisch streuenden Referenz allerdings keine Echos detektiert, so dass die Normierung nicht durchgeführt werden konnte. Die gefitteten Abklingzeiten sind daher als eine Untergrenze für die wirklichen Lebensdauern zu betrachten.

Bei tiefer Temperatur nimmt $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)/S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)$ mit steigenden Fourierzeiten in CeCu_2Si_2 des A-Typs signifikant schneller ab als bei höherer Temperatur oder im A/S-Typ. Aus der exponentiellen Anpassung folgt für CeCu_2Si_2 des A-Typs bei $T = 0.072$ K eine Lebensdauer der magnetischen Reflexe $\tau = (7.5 \pm 0.9)$ ns, während die Lebensdauer bei $T = 0.60$ K oder in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs mit $\tau = (20 \pm 6)$ ns bzw. (22 ± 7) ns etwa dreimal so groß ist. Dies entspricht Fluktuationsraten $\bar{\nu}$ von (133 ± 16) MHz (A, 0.072 K), (50 ± 15) MHz (A, 0.60 K) und (45 ± 14) MHz (A/S, 0.45 K). Diese Ergebnisse zeigen, dass die perkolative Supraleitung, die sich im A-Typ unterhalb $T_{c,\rho} = 0.45$ K auszubilden beginnt, zu einer erhöhten Fluktuationsrate der SDW-Ordnung führt. Einerseits weisen die NSE-Messungen also nach, dass durch die filamentäre Supraleitung, anders als durch die Volumensupraleitung des A/S-Typs, die statische antiferromagnetische Ordnung in CeCu_2Si_2 des A-Typs eher dynamischen Charakter bekommt. Andererseits konnte durch TAS-Experimente gezeigt werden, dass die magnetischen Reflexe bei $T < T_{c,\rho}$ breiter als die instrumentelle Auflösung sind, die filamentäre Supraleitung also die Korrelationslänge der magnetischen Ordnung begrenzt. Geht man davon aus, dass die Normierung auf die an der rein elastisch streuenden Referenzprobe gemessene Streufunktion zu deutlich größeren Lebensdauern bzw. kleineren Fluktuationsraten führt, befinden sich die aus den NSE-Experimenten abgeleiteten Fluktuationsraten in der gleichen Größenordnung wie die bei μSR - und NQR-Messungen beobachteten, nämlich $\bar{\nu} \approx 3$ MHz [124, 137].

Es kann demnach geschlussfolgert werden, dass die räumliche Begrenzung der antiferromagnetisch geordneten Bereiche in CeCu_2Si_2 des A-Typs durch filamentäre Supraleitung Auswirkungen auf das zeitliche Verhalten der magnetischen Ordnung hat, nämlich die Erhöhung deren Fluktuationsrate.

5.3 Zusammenfassung und Phasendiagramme

An einem 1.33 g schweren Einkristall von CeCu_2Si_2 des A-Typs und einem 0.65 g schweren Einkristall von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs wurden jeweils Messungen der spezifischen Wärme und Neutronenspin-echo-Experimente durchgeführt. Da die spezifische Wärme in Kombination mit den im Rahmen dieser Arbeit und früher durchgeführten Neutronenstreuexperimenten das Wechselspiel zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung im System CeCu_2Si_2 näher beleuchten soll, wurde der Fokus auf kleine Magnetfelder gelegt.

Messungen der spezifischen Wärme zeigen im A-Typ einen verbreiterten Phasenübergang zweiter Ordnung in den antiferromagnetisch geordneten Zustand, der mit steigendem Magnetfeld unterdrückt wird und bei $B = 8.0$ T nicht mehr auftritt. Bei $B \leq 2.0$ T äußert sich der Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der SDW, bei dem es sich um einen schwachen Phasenübergang erster Ordnung handelt, durch eine Änderung der Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von der für antiferromagnetische Spinwellen erwarteten T^2 - zu einer eher linearen Abhängigkeit.

Im A/S-Typ wird ein breiter Phasenübergang erster Ordnung in den supraleitenden Zustand und ein leicht verbreiteter Übergang zweiter Ordnung in den magnetisch geordneten Zustand beobachtet, die beide mit steigendem Magnetfeld unterdrückt werden. Der Lock-in-Übergang wird außer bei $B = 1.0$ T und 2.0 T von der bei höheren Temperaturen einsetzenden Supraleitung überdeckt. Die aus den Messungen der spezifischen Wärme ermittelten Phasenübergangstemperaturen von CeCu_2Si_2 des A- und A/S-Typs sind in den B - T -Phasendiagrammen Abbildung 5.10(a) und (b) und in den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang A zusammengefasst. Um B_c im A-Typ realistischer anpassen zu können, wird ein in Neutronenstreuexperimenten ermittelter Wert für $B_c(T = 0.05 \text{ K})$ aus [103] entnommen. Unter Einbeziehung dieses Werts kann die Temperaturabhängigkeit des kritischen Felds der A-Phase, B_c , im A-Typ mit dem phänomenologisch begründeten Ausdruck

$$B_{c,2}(T) = B_{c,2}(T = 0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{N,c}(B = 0)} \right)^n \right] \quad (5.14)$$

angepasst werden, der auch für die Temperaturabhängigkeit des kritischen Felds der Supraleitung, B_{c2} , im A/S-Typ verwendet wird. Der Fit ergibt im A-Typ $B_c(T = 0) = (8.0 \pm 0.1) \text{ T}$ und $n = (4.2 \pm 0.4)$. Im A/S-Typ erhält man $B_{c2}(T = 0) = (1.03 \pm 0.05) \text{ T}$ und $n = (2.75 \pm 0.30)$. Der Anstieg der B_{c2} -Kurve bei $T = T_c(B = 0)$, der durch die Quasiteilchenbandstruktur beeinflusst wird, beträgt für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs:

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c(B=0)} = -\frac{nB_{c2}(T=0)}{T_c(B=0)} = (-6.1 \pm 1.1) \text{ T/K}. \quad (5.15)$$

Im A/S-Typ kann $B_c(T)$ für die A-Phase nicht angepasst werden, da bei hohen Magnetfeldern keine Werte vorliegen, die an einem Einkristall unter der Bedingung $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelt wurden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Anisotropie innerhalb der Basalebene nur schwach ausgeprägt ist. Daher kann das Phasendiagramm Abbildung 4.2 zum Vergleich herangezogen werden. Daraus folgt, dass die durch Messungen der spezifischen Wärme bei $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelten Phasenübergangstemperaturen etwa $0.03 - 0.04 \text{ K}$ kleiner sind als die in Abbildung 4.2 für $\vec{B} \parallel \vec{a}$ aufgeführten. Auch für $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ist daher mit einem kritischen Feld $B_c(T = 0) \lesssim 7.0 \text{ T}$ zu rechnen.

Im paramagnetischen Zustand von CeCu_2Si_2 des A-Typs und CeCu_2Si_2 des A/S-Typs tritt NFF-Verhalten auf, welches sich im A-Typ als $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto \ln(T_0/T)$, im A/S-Typ als $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ äußert. Es liegt nahe, dies als Bestätigung dafür zu sehen, dass sich die Hybridisierung zwischen 4f- und Leitungselektronen im A/S-Typ näher am kritischen Wert, also am QKP, bewegt als im A-Typ. Auf diesen Punkt soll jedoch erst in Kapitel 8 näher eingegangen werden. Anhand der spezifischen Wärme bei

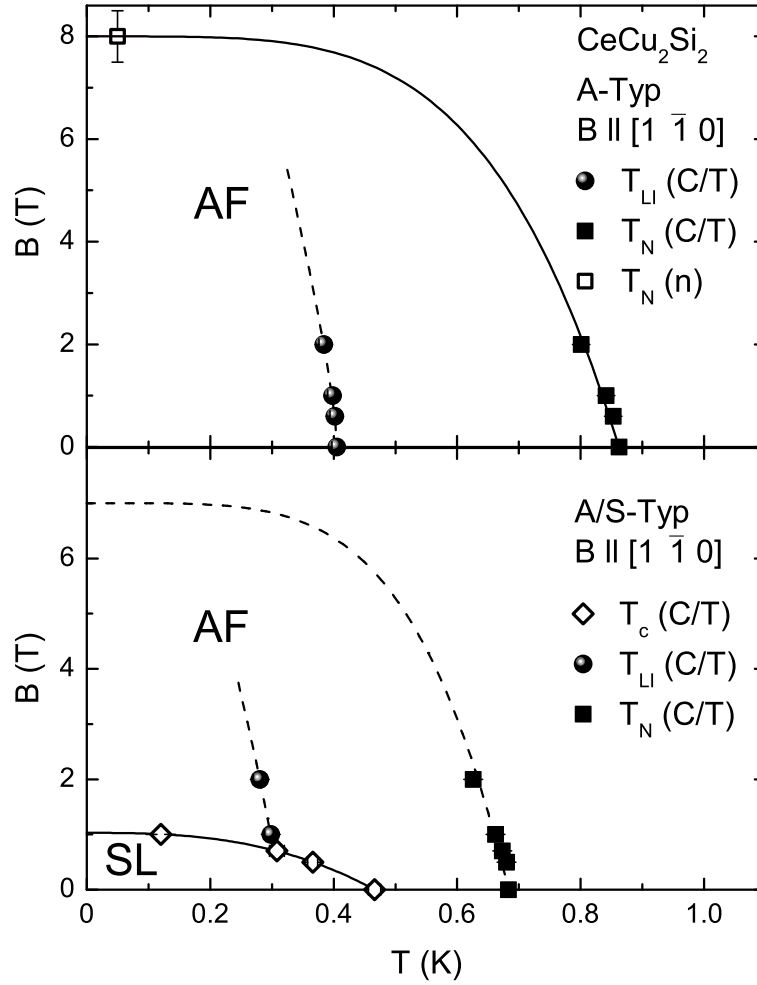


Abbildung 5.10: (a) B - T -Phasendiagramm für CeCu_2Si_2 des A-Typs, bestimmt aus Messungen der spezifischen Wärme, wobei T_N mittels der Entropiebalance am Phasenübergang ermittelt wird, und T_{LI} dem Schnittpunkt der quadratischen und linearen Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ entspricht. Außerdem ist ein aus [103] entnommener Wert für B_c eingefügt, der in Neutronenstreuexperimenten an einem kleineren Einkristall aus der gleichen Charge ermittelt wurde. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung von Gleichung 5.14 an die Temperaturabhängigkeit von B_c . Daraus folgt $B_c(T = 0) = (8.0 \pm 0.1) \text{ T}$. Die gestrichelte Linie dient der Orientierung. (b) B - T -Phasendiagramm für CeCu_2Si_2 des A/S-Typs, bestimmt aus Messungen der spezifischen Wärme, wobei T_N mittels der Entropiebalance am Phasenübergang ermittelt wird, T_c dem lokalen Maximum am supraleitenden Phasenübergang und T_{LI} dem Maximum der ersten Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im in Frage kommenden Temperaturbereich entspricht. Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung, wobei $B_c(T = 0)$ etwa äquivalent zum Phasendiagramm aus Abbildung 4.2 gewählt ist. Die durchgezogene Linie ist ein Fit gemäß Gleichung 5.14, aus dem $B_{c2}(T = 0) = (1.03 \pm 0.05) \text{ T}$ folgt.

$B = 8.0 \text{ T}$ zeigt sich, dass durch Anlegen eines magnetischen Felds die Hybridisierung im A-Typ näher an den kritischen Wert getrieben wird. Der QKP wird allerdings nicht erreicht, wie der „Crossover“ zu LFF-Verhalten bei $T < 0.2 \text{ K}$ zeigt.

Das Tieftemperaturverhalten von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im A/S-Typ lässt keine eindeutigen Schlüsse auf die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung zu. Isotrope s-Wellen-Supraleitung gemäß der BCS-Theorie kann jedoch ausgeschlossen werden.

Einerseits gelingt die beste geschlossene Beschreibung von C_s/T für $T \leq T_c/2$ mit einer Kombination aus einer exponentiellen und einer T^2 -Abhängigkeit, andererseits kann an $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei Temperaturen knapp unterhalb des Phasenübergangs in den supraleitenden Zustand eine rein lineare Temperaturabhängigkeit angepasst werden, die bei tiefen Temperaturen in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht. Die Extrapolation von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zu $T \rightarrow 0$ führt insbesondere bei $B = 0$ zu ungewöhnlich großen Werten für γ_0 , was die Existenz eines beträchtlichen Anteils normalleitender Elektronen im supraleitenden Zustand impliziert.

Die Neutronenspin-echo-Experimente zeigen, dass die normierte intermediäre Streufunktion $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, t)/S(\vec{Q}_{\text{AF}}, 0)$ mit steigenden Fourierzeiten in A-Typ-CeCu₂Si₂ bei tiefen Temperaturen, wenn filamentäre Supraleitung beobachtet wird, schneller abklingt als bei hohen Temperaturen oder im A/S-Typ, wo keine bzw. Volumensupraleitung auftritt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass im A-Typ die Verminderung der Korrelationslänge der antiferromagnetischen Ordnung aufgrund räumlicher Begrenzung der magnetisch geordneten Bereiche durch filamentäre Supraleitung auch eine Erhöhung der Fluktuationsrate der magnetischen Ordnung zur Folge hat. Dies gilt nicht für CeCu₂Si₂ des A/S-Typs, in dem Volumensupraleitung den Magnetismus verdrängt. Es kann also geschlussfolgert werden, dass, während in CeCu₂Si₂ des A/S-Typs und des A-Typs bei $T_{c,\rho} < T < T_N$ quasistatische, langreichweitige antiferromagnetische Ordnung vorliegt, die filamentäre Supraleitung in CeCu₂Si₂ des A-Typs bei $T < T_{c,\rho}$ die magnetisch geordneten Bereiche räumlich begrenzt und zu einer endlichen Korrelationslänge und Lebensdauer des Antiferromagnetismus führt. Langsame Fluktuationen der magnetischen Ordnung mit Frequenzen im Bereich weniger MHz waren auch in μSR - und NQR-Messungen an Pulverproben in der A-Phase beobachtet worden [124, 137].

6 CeCu_2Si_2 des S-Typs

CeCu_2Si_2 des S-Typs zeigt Volumensupraleitung; ein langreichweitig magnetisch geordneter Zustand existiert nicht. Kurzreichweitige magnetische Korrelationen wurden jedoch an den aus dem A- oder A/S-Typ bekannten Wellenvektoren \vec{Q}_{AF} nachgewiesen ([5], Abbildung 4.7).

Messungen der Wärmekapazität und inelastische Neutronenstreuexperimente sollten vor allem Aufschluss über die Symmetrie des Ordnungsparameters und den Kopplungsmechanismus der Supraleitung geben.

6.1 Spezifische Wärme

Messungen der Wärmekapazität wurden in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern $B \leq 8.0 \text{ T}$ an einem Einkristall der Masse $m = 2.03 \text{ g}$ durchgeführt. Aufgrund der großen Masse wurde durch zwei etwa 2.5 cm lange Golddrähte mit einem Durchmesser von je 0.025 mm ein definiertes Wärmeleck zwischen Probenplattform und Ring eingeführt.

In Abbildung 6.1 ist die Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. Der Übergang in den supraleitenden Zustand hat die für Phasenübergänge zweiter Ordnung typische λ -Form. Mit zunehmendem Magnetfeld wird der Übergang sukzessive unterdrückt und verschwindet zwischen $B = 1.5 \text{ T}$ und 2.0 T . Bei $B = 2.0 \text{ T}$ ist zwar ein leichter Ansatz eines Maximums bei $T \approx 0.3 \text{ K}$ zu sehen; Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität (Abbildung 4.6), die bei 2.0 T kein diamagnetisches Signal aufweisen, deuten allerdings darauf hin, dass es sich hierbei nicht um einen Übergang zur Supraleitung handelt. Die beschriebene Anomalie wird auch in Polykristallen von CeCu_2Si_2 des S-Typs beobachtet [148].

Betrachtet man die Form des Übergangs in den supraleitenden Zustand im Detail, fällt auf, dass bei Temperaturen oberhalb des C/T -Maximums eine Schulter existiert, deren Temperatur und Größe in gleicher Weise mit dem Magnetfeld skalieren wie der Hauptübergang (Inset von Abbildung 6.1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Schulter mit einem Übergang in die supraleitende Phase eines kleinen Probenvolumens mit leicht anderer Zusammensetzung einhergeht. Dies könnte auf Inhomogenitäten der Probe hindeuten, die bei einem CeCu_2Si_2 -Einkristall so großer Masse schwer zu vermeiden sind. Wie im Inset von Abbildung 3.4 gezeigt, wird die Schulter bei der Bestimmung der Phasenübergangstemperatur nicht berücksichtigt.

Im Bereich $0.9 \text{ K} < T \leq 2.0 \text{ K}$ weist die durch T dividierte spezifische Wärme in allen Feldern bis einschließlich $B = 3.0 \text{ T}$ das auch in [122] beobachtete NFF-Verhalten

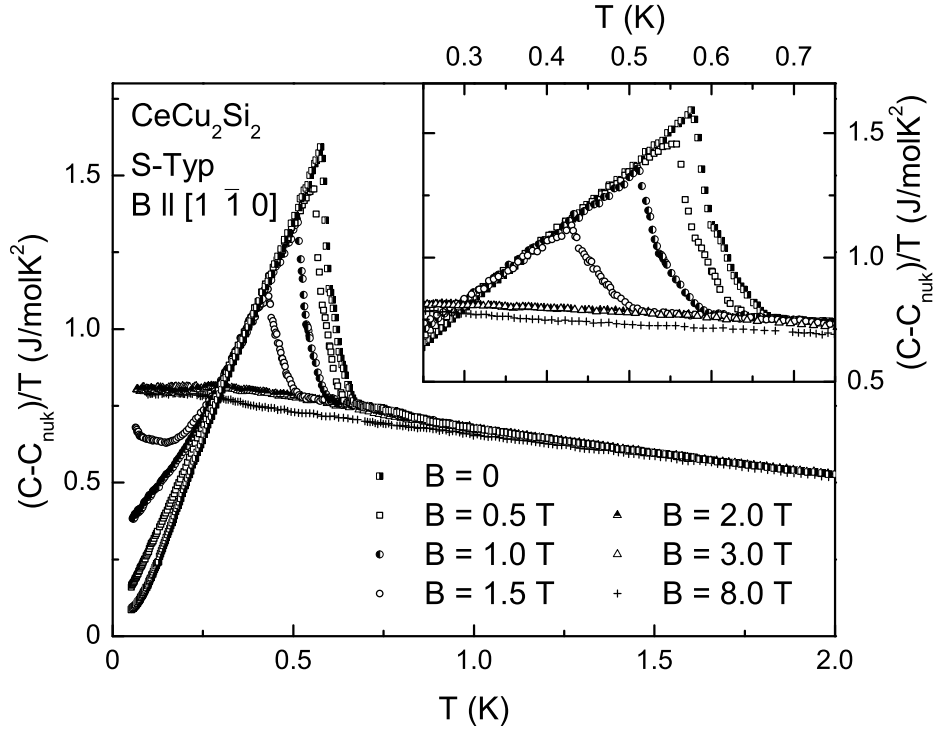


Abbildung 6.1: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des S-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Für $B \leq 1.5 \text{ T}$ ist der Übergang in den supraleitenden Zustand durch eine λ -förmige Anomalie gekennzeichnet. Das Inset zeigt eine Detailaufnahme des Phasenübergangs, auf der deutlich eine Schulter oberhalb des Maximums von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zu erkennen ist, die in gleicher Weise mit steigendem Magnetfeld unterdrückt wird wie der Hauptübergang. Das Auftreten der Schulter ist wahrscheinlich auf leichte Probeninhomogenitäten zurückzuführen.

$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ auf. In Abbildung 6.2, bei der die Kurve für $B = 0.5 \text{ T}$ um 0.05 J/mol K^2 und die Kurve für $B = 0$ um 0.1 J/mol K^2 verschoben ist, wird dies durch die Auftragung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ über \sqrt{T} betont. Dabei betragen für alle Magnetfelder, auch die in der Abbildung nicht gezeigten, $\gamma_0^* = (1.04 \pm 0.01) \text{ J/mol K}^2$ und $a = (0.36 \pm 0.01) \text{ J/mol K}^{5/2}$, sind also etwas kleiner als im A- und A/S-Typ. Bei Temperaturen unterhalb 0.85 K ($\sqrt{T} \approx 0.92 \text{ K}^{1/2}$) weicht $(C - C_{\text{nuk}})/T$ vom NFF-Verhalten ab. Da dies etwa der Temperatur entspricht, bei der sich die kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen ausbilden, ist es wahrscheinlich, dass die beobachtete Schulter das Einsetzen dieser Korrelationen markiert. Ermittelt man bei $B = 0$ das Verhältnis der mit dem Ausbilden dieser Schulter assoziierten Änderung der spezifischen Wärme zur spezifischen Wärme im normalleitenden, paramagnetischen Zustand bei $T' = 0.82 \text{ K}$ erhält man:

$$\frac{(C - C_{\text{nuk}})(T') - \gamma_n(T')T'}{\gamma_n(T')T'} = 0.016 \pm 0.007. \quad (6.1)$$

Dies ist etwa 30mal kleiner als die analoge Größe bei T_N im A-Typ. Aus den in Kapitel 4.1 und [121] vorgestellten Neutronenstreuemessungen ($\tilde{\omega}$ -Scans) ergeben sich im S-Typ eine Zählrate von 50 cts im Maximum des magnetischen Reflexes pro 10^5 cts im Monitor

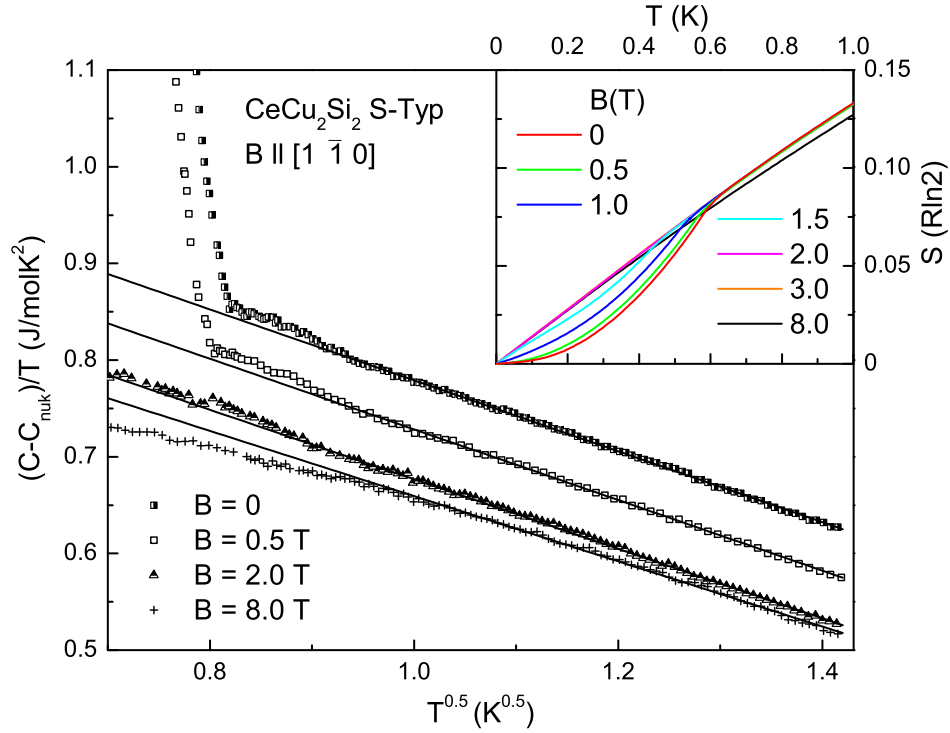


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs in verschiedenen parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern, aufgetragen als $(C - C_{\text{nuk}})/T$ in Abhängigkeit von \sqrt{T} im Temperaturbereich $0.49\text{ K} \leq T \leq 2.0\text{ K}$. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Kurven für $B = 0.5\text{ T}$ sowie $B = 0$ um 0.05 J/mol K^2 bzw. um 0.1 J/mol K^2 verschoben. $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 1.0\text{ T}$ und 1.5 T verläuft im gezeigten Bereich analog zu $B = 0$ und 0.5 T , $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 3.0\text{ T}$ analog zu 2.0 T . Durchgezogene Linien stellen Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ im Temperaturbereich $0.9\text{ K} < T \leq 2.0\text{ K}$ dar. Unterhalb etwa 0.9 K bis zum Ansatz des Übergangs in den supraleitenden Zustand bildet sich für $B \leq 2.0\text{ T}$ eine Schulter aus, die das Einsetzen von kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen markiert. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der Entropie von CeCu_2Si_2 des S-Typs. Die Entropie wurde durch Integration der zu $T \rightarrow 0$ extrapolierten Daten für $(C - C_{\text{nuk}})/T$ berechnet und ist in Einheiten von $R \ln 2$ angegeben. Für alle Magnetfelder $B < B_{c2}$ ist die Entropie im supraleitenden Zustand kleiner als im normalleitenden Zustand bei $B = 2.0\text{ T}$ bzw. 3.0 T . Die Entropie des normalleitenden Zustands wird jeweils bei $T = T_c(B)$ erreicht. Bei 8.0 T ist S im betrachteten Temperaturbereich deutlich kleiner als bei $B = 2.0\text{ T}$ bzw. 3.0 T .

und im A-Typ von 450 cts im Maximum pro $5 \cdot 10^4\text{ cts}$. Berücksichtigt man zusätzlich das Verhältnis der Massen der beiden Einkristalle, $m_S/m_A = 1.52$, folgt, dass die magnetische Intensität in CeCu_2Si_2 des A-Typs etwa 27mal so groß wie die Intensität der kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen im S-Typ ist. Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der spezifischen Wärme überein und stützt somit die These, dass die Schulter in der spezifischen Wärme bei 0.9 K durch das Einsetzen der magnetischen Korrelationen bedingt ist.

Bei $B = 8.0\text{ T}$ wird $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ nur bis $T \approx 1.0\text{ K}$ beobachtet. Im Bereich $0.3\text{ K} < T < 1.0\text{ K}$ weist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zunächst eine abweichende Temperaturabhängigkeit auf und wird für $T < 0.3\text{ K}$ konstant. Dies ist mit dem in [122]

beschriebenen Verhalten von C/T bei $B = 12 \text{ T}$ konsistent und bestätigt ebenso das anhand von Messungen des elektrischen Widerstands aufgestellte Phasendiagramm. Für $\vec{B} \parallel \vec{a}$ weist dieses die Existenz der B-Phase in CeCu_2Si_2 des S-Typs für $B > 8.5 \text{ T}$ aus. In der Umgebung der B-Phase wird LFF-Verhalten mit $\Delta\rho \propto T^2$ beobachtet. Für $B_{c2} < B < 6.0 \text{ T}$ zeigt der Widerstand allerdings bis zu tiefsten Temperaturen NFF-Verhalten. Dem widerspricht das Konstantwerden von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $T \rightarrow 0$ in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei $B = 2.0 \text{ T}$ und 3.0 T . Diese deuten darauf hin, dass auch in diesem Magnetfeldbereich ein „Crossover“ von NFF- zu LFF-Verhalten stattfindet. Allerdings wurde auch in [122] NFF-Verhalten in der spezifischen Wärme bei $B = 4.0 \text{ T}$ nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich gefunden, so dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit den in [122] gezeigten qualitativ übereinstimmen.

In Abbildung 6.1 wird deutlich, dass $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 8.0 \text{ T}$ für $0.2 \text{ K} < T < 1.0 \text{ K}$ kleiner als bei $B = 2.0 \text{ T}$ und 3.0 T ist. Berechnet man die Entropie S gemäß Gleichung 5.7, indem man $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zu $T \rightarrow 0$ extrapoliert und dann integriert (siehe Inset von Abbildung 6.2), liegt S für $B = 8.0 \text{ T}$ im gesamten gemessenen Temperaturbereich unterhalb der Entropie des Normalzustands, die bei $B = 2.0 \text{ T}$ und 3.0 T beziehungsweise bei $B \leq 1.5 \text{ T}$ für $T > T_c(B)$ vorliegt. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass bei $B = 8.0 \text{ T}$ bei Temperaturen ober- oder unterhalb des Messbereichs durch eine bei $B \leq 3.0 \text{ T}$ nicht auftretende Erhöhung der spezifischen Wärme Entropie gewonnen werden muss. Es kann spekuliert werden, dass schon bei $B = 8.0 \text{ T}$ bei unzugänglich kleinen Temperaturen ein Übergang in die B-Phase stattfindet, bei dem die fehlende Entropie freigesetzt wird.

Der „Crossover“ zu LFF-Verhalten in S-Typ- CeCu_2Si_2 bei $T < 0.3 \text{ K}$ für $B > B_{c2}$, also das bei $B = 3.0 \text{ T}$ und 8.0 T beobachtete Konstantwerden von $(C - C_{\text{nuk}})/T$, wird in Abbildung 6.3 deutlich. Hier ist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ über der Temperatur für $T \leq 0.3 \text{ K}$ aufgetragen. Dabei ist der zu $T \rightarrow 0$ extrapolierte konstante Koeffizient der spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T(T \rightarrow 0) = \gamma_0$ mit $(0.808 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 3.0 \text{ T}$ etwas größer als bei 8.0 T mit $\gamma_0 = (0.791 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$. Bei $B = 2.0 \text{ T}$ ist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nur für $T < 0.125 \text{ K}$ und $T > 0.225 \text{ K}$ konstant bei etwa dem gleichen Wert wie bei 3.0 T , während die durch T dividierte spezifische Wärme im Bereich $0.125 \text{ K} < T < 0.225 \text{ K}$ zunächst etwas kleiner wird und dann wieder ansteigt.

Ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 1.5 \text{ T}$. Hier weist C/T auch nach Abzug des nuklearen Beitrags einen Anstieg zu tiefen Temperaturen auf. Dies erinnert an die Wärmekapazität von UPt_3 im normalleitenden Zustand [71, 149]. In UPt_3 wird der Anstieg durch kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen verursacht, und an C/T kann der für Spinfluktuationen erwartete Ausdruck $C/T \propto (T^2/T_{\text{sf}}^2) \ln(T/T_{\text{sf}})$ angepasst werden. In Anlehnung daran wird für die durch T dividierte spezifische Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $B = 1.5 \text{ T}$ folgende Fitfunktion verwendet:

$$\frac{C - C_{\text{nuk}}}{T} = \gamma_0 + \psi T + \zeta T^2 + \kappa \frac{T^2}{\tilde{T}_{\text{sf}}^2} \ln\left(\frac{T}{\tilde{T}_{\text{sf}}}\right), \quad (6.2)$$

mit der sich die Messdaten bis $T \approx 0.25 \text{ K}$ beschreiben lassen. Die charakteristische Temperatur \tilde{T}_{sf} wird hierbei zur Vereinfachung auf 1 K gesetzt. Dieses nur bei $B =$

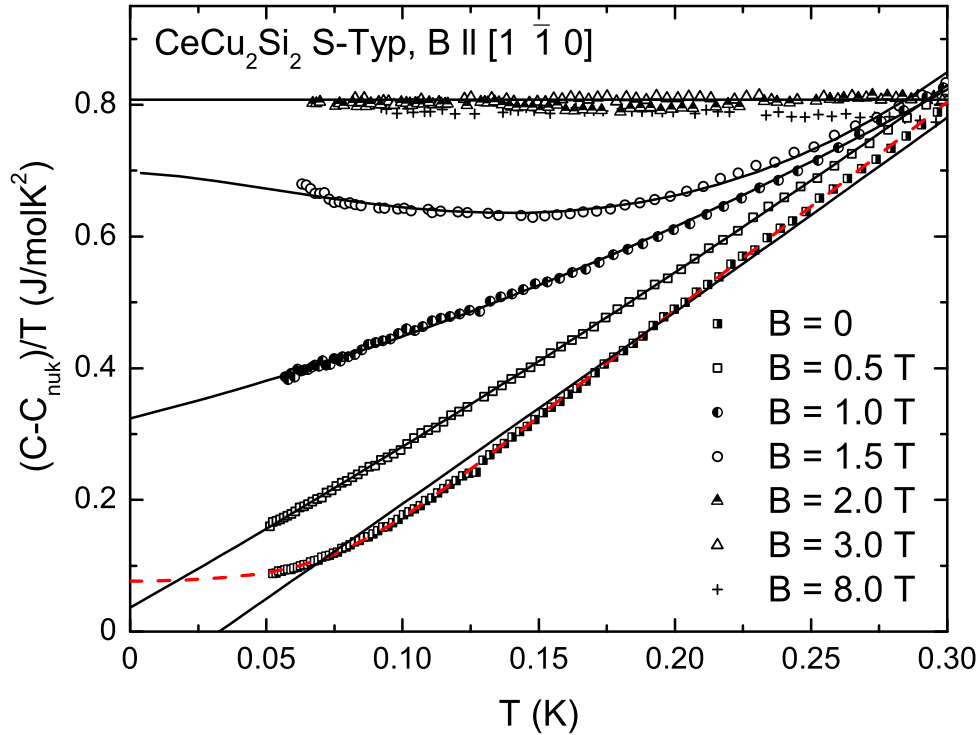


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von CeCu_2Si_2 des S-Typs in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern im Temperaturbereich $T \leq 0.3$ K. Durchgezogene Linien zeigen die im Text beschriebenen Fits der Daten von Minimaltemperatur bis $T \leq T_c/2$. Dabei wird an die bei $B \leq 1.5$ T durchgeführten Messungen der Ausdruck $(C - C_{\text{nuk}})/T = C_s/T + \gamma_0 + \zeta T^2$ angepasst, wobei $C_s/T = \psi T$ gilt, wie für d-Wellen-Supraleitung erwartet. Bei $B = 0$ liefert allerdings eine Anpassung von $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$, wie durch die rote gestrichelte Linie gekennzeichnet, deutlich bessere Ergebnisse. Bei $B = 1.5$ T wird durch kritische Fluktuationen ein zusätzlicher Term $\kappa(T^2/\tilde{T}_{\text{sf}}^2) \ln(T/\tilde{T}_{\text{sf}})$ hervorgerufen. Für $B \geq 2.0$ T wird $(C - C_{\text{nuk}})/T$ etwa konstant für $T < 0.3$ K, wie im Rahmen der LFF-Theorie vorhergesagt.

1.5 T und ansatzweise bei 2.0 T beobachtete Verhalten könnte sich auf den erhöhten Einfluss kritischer Fluktuationen nahe B_{c2} zurückführen lassen.

Die Auswertung der bei $B < B_{c2}$ und tiefen Temperaturen gemessenen spezifischen Wärme sollte Anhaltspunkte für die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung in CeCu_2Si_2 des S-Typs geben. Für die Anpassung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B \leq 1.0$ T im Temperaturbereich $T \leq T_c/2$ wird wieder Gleichung 5.9 verwendet.

Bei $B = 0.5$ T und 1.0 T kann der Ansatz einer linearen Temperaturabhängigkeit für C_s/T , $C_s/T = \psi T$, über den gesamten zu fittenden Temperaturbereich weitaus besser an die Messdaten angepasst werden als der exponentielle Ansatz. Dies impliziert, dass die Energielücke im supraleitenden Zustand eine linienförmige Nullstelle hat. CeCu_2Si_2 des S-Typs wäre demnach ein Spin-Singulett-, d-Wellen-Supraleiter. Die Messdaten für $B = 0$ entziehen sich allerdings dieser einfachen Deutung. Ähnlich wie im A/S-Typ gelingt die Anpassung einer linearen Temperaturabhängigkeit zwar von $T \approx 0.1$ K bis zum Maximum von C/T knapp unterhalb von T_c , führt jedoch auf $\gamma_0 < 0$. Bei $T < 0.15$ K erlauben die Messdaten im Nullfeld eine Anpassung sowohl gemäß $C/T =$

$\gamma_0 + \tilde{\zeta}T^2$ ohne exponentiellen Anteil als auch gemäß $C/T = \gamma_0 + A/T \exp(-DT_c/T)$ ohne zu T^2 proportionalen Beitrag (Abbildung 6.4). Hierbei beschreibt das quadratische Temperaturverhalten die Daten zwischen 0.06 K und 0.15 K, das exponentielle Verhalten den Bereich von 0.05 K bis 0.125 K in guter Näherung. Dies entspricht den aus Messungen an Polykristallen erhaltenen Ergebnissen [146]. Die beste geschlossene Beschreibung der Daten von tiefsten Temperaturen bis $T \lesssim T_c$ liefert, wie in Abbildung 6.3 gezeigt, wiederum Gleichung 5.9 mit der BCS-s-Wellen-typischen exponentiellen Temperaturabhängigkeit für C_s/T gemäß Gleichung 5.10, $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$, und einem deutlich gegenüber $B = 0.5$ T und 1.0 T erhöhten Beitrag ζT^2 .

Der von der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung quantitativ vorausgesagte Verlauf der spezifischen Wärme gibt die Messdaten für $B = 0$ nicht wieder. Dies ist im Inset von Abbildung 6.4 verdeutlicht, in dem $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$, normiert auf $\gamma_n T_c$, und $C_s/\gamma_n T_c$ wie von Ferrell in [142] für s-Wellen-Supraleitung im Rahmen der BCS-Theorie berechnet, über T_c/T aufgetragen sind. Für γ_0 wird der in Tabelle 6.1 aufgeführte Wert eingesetzt. Wie auch im Hauptbild zu sehen, kann an die Messdaten für $C_s/\gamma_n T_c$ eine rein exponentielle Temperaturabhängigkeit $C_s/\gamma_n T_c = \tilde{A} \exp(-DT_c/T)$ zwar bei $4 < T_c/T < 11$, also etwa $0.05 \text{ K} < T < 0.15 \text{ K}$, angepasst werden, mit $\tilde{A} = 1.09$ und $D = 0.66$ sind die gefitteten Parameter jedoch viel kleiner als 8.5 bzw. 1.44, die im Rahmen der BCS-Theorie berechneten Faktoren.

Für das Verhältnis der mit dem Übergang in den supraleitenden Zustand assoziierten Änderung der spezifischen Wärme zur spezifischen Wärme im Normalzustand bei T_c ergibt sich im Nullfeld:

$$\frac{C(T_c) - \gamma_0 T_c - \gamma_n(T_c) T_c}{\gamma_n(T_c) T_c} = 1.08 \pm 0.05. \quad (6.3)$$

Auch die normierte Änderung der spezifischen Wärme am Phasenübergang ist also deutlich kleiner als der BCS-Wert 1.43, aber mehr als doppelt so groß wie die im A/S-Typ ermittelte Änderung von 0.48.

Das Vorliegen von isotroper s-Wellen-Supraleitung kann in CeCu_2Si_2 also nahezu ausgeschlossen werden.

Diskussion der Fitparameter von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei tiefen Temperaturen

Bei $B \leq 1.5$ T wird zur Anpassung der Tieftemperaturabhängigkeit der durch T dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs die Funktion $(C - C_{\text{nuk}})/T = C_s/T + \gamma_0 + \zeta T^2$ verwendet, wobei $C_s/T = \psi T$ bzw. $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$ bei $B = 0$. Bei $B = 1.5$ T wird der Term $\kappa(T^2/1 \text{ K}^2) \ln(T/1 \text{ K})$ zur Fitfunktion addiert. Bei $B \geq 2.0$ T wurde nur der Bereich $T < 0.3$ K, in dem $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0$ gilt, gefittet. Diese Fits entsprechen den in Abbildung 6.3 gezeigten. Für $B = 0$ erscheint jedoch die Annahme, dass bei $T \lesssim T_c$ eine lineare Temperaturabhängigkeit von C/T vorliegt, die bei tiefen Temperaturen in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht, plausibler als ein Fit mit einer Kombination aus exponentieller oder linearer und T^2 -Abhängigkeit über den gesamten Temperaturbereich.

Die Fitparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. γ_0 , der Beitrag normal-

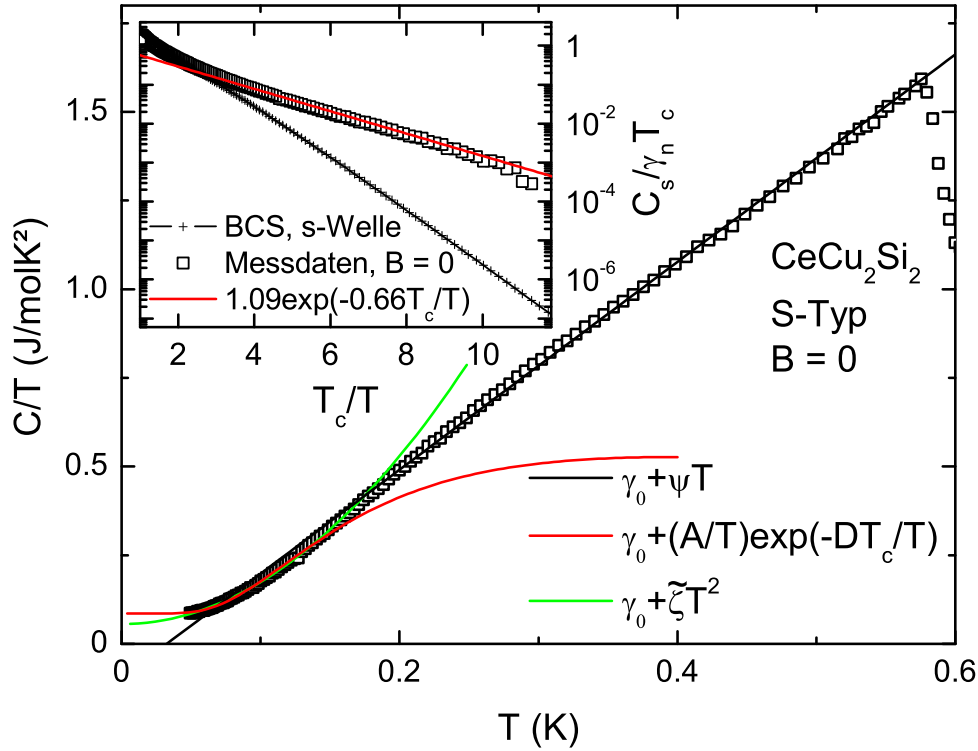


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $B = 0$ im Temperaturbereich $T \leq 0.6$ K. Die schwarze Linie entspricht einem Fit gemäß $C/T = \gamma_0 + \psi T$, der im Temperaturbereich $0.17 \text{ K} < T < 0.58 \text{ K}$ eine gute Beschreibung der Messdaten liefert. Der Temperaturbereich $T < 0.18 \text{ K}$ kann mit $C/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ (grüne Linie), für $T < 0.15 \text{ K}$ auch durch $C/T = \gamma_0 + A/T \exp(-DT_c/T)$ (rote Linie) angepasst werden, wobei die T^2 -Abhängigkeit die Messdaten besser wiedergibt. Das Inset zeigt einen Vergleich der spezifischen Wärme $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$ bei $B = 0$ in S-Typ- CeCu_2Si_2 zur im Rahmen der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung berechneten Wärmekapazität gemäß [142], beide normiert auf die zu T_c extrapolierte spezifische Wärme des Normalzustands, $\gamma_n T_c$, und aufgetragen über T_c/T . Die rote Linie stellt den angegebenen exponentiellen Fit im Bereich $4 < T_c/T < 11$ dar, der mit dem im Hauptbild gezeigten identisch ist.

leitender Elektronen, sollte durch Anregungen im Vortexkern bei Erhöhung des Magnetfelds ansteigen. Wie erwartet, wird γ_0 für $B \geq 0.5 \text{ T}$ mit steigendem B zunächst größer und ist bei $B > B_{c2}$ annähernd konstant. Eine Proportionalität $\gamma_0(B) - \gamma_0(0) \propto (B/B_{c2})^\beta$ wird nicht beobachtet. Bei $B = 0$ führt die Anpassung der linearen Temperaturabhängigkeit für C_s/T auf ein unphysikalisches $\gamma_0 < 0$, dieser Fit kann die Messdaten bei tiefen Temperaturen also nicht beschreiben. Der Erwartung widersprechend ist γ_0 bei $B = 0$ unter Anwendung der exponentiellen Anpassung für C_s/T größer als bei 0.5 T . Es lässt sich darüber spekulieren, ob sich im Magnetfeld ebenso wie bei $B = 0$ ein Abknicken von $(C - C_{\text{nuk}})/T$, also ein Übergang von $C_s/T \propto T$ zu $C_s/T \propto T^2$, jedoch im unzugänglichen Temperaturbereich $T < 0.05 \text{ K}$, beobachten ließe. Generell ergeben sich im Gegensatz zu CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $B = 0$ und 0.5 T sehr kleine Werte für γ_0 , das heißt, die Zustandsdichte nicht an der Supraleitung beteiligter Elektronen ist klein.

Tabelle 6.1: Fitparameter für die durch die Temperatur dividierte spezifische Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $B \leq 1.0 \text{ T}$ gemäß Gleichung 5.9. Bei $B = 0$ wurde für C_s/T sowohl Gleichung 5.10 als auch, wie auch bei $0 < B \leq 1.0 \text{ T}$, $C_s/T = \psi T$ verwendet. Der Anpassungsbereich erstreckt sich jeweils von tiefsten gemessenen Temperaturen bis $T_c/2$. An die spezifische Wärme für $B = 1.5 \text{ T}$ wurde Gleichung 6.2 angepasst. Für $B \geq 2.0 \text{ T}$ wurde nur der Bereich $T < 0.3 \text{ K}$, in dem $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0$ gilt, gefittet.

B (T)	γ_0 (J/mol K ²)	ζ (J/mol K ⁴)	A (J/mol K)	D
0	0.0765 ± 0.0009	4.595 ± 0.097	0.403 ± 0.013	0.738 ± 0.006

B (T)	γ_0 (J/mol K ²)	ζ (J/mol K ⁴)	ψ (J/mol K ³)	κ (J/mol K ²)
0	-0.036 ± 0.005	0.215 ± 0.122	2.848 ± 0.057	–
0.5	0.036 ± 0.001	0.995 ± 0.065	2.345 ± 0.020	–
1.0	0.324 ± 0.003	2.105 ± 0.124	1.033 ± 0.040	–
1.5	0.697 ± 0.003	9.298 ± 0.251	0.0050 ± 0.0003	6.316 ± 0.208
2.0	0.802 ± 0.001	–	–	–
3.0	0.808 ± 0.001	–	–	–
8.0	0.791 ± 0.001	–	–	–

Der Vorfaktor des $C/T \propto T^2$ -Terms, ζ , entspricht dem durch antiferromagnetische Spinwellen und Wechselwirkungen zwischen den Vortices hervorgerufenen Anteil der durch T dividierten spezifischen Wärme. Ein kleiner, von den kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen herrührender Spinwellenbeitrag könnte auch in S-Typ- CeCu_2Si_2 vorhanden sein. Dieser sollte in erster Näherung magnetfeldunabhängig sein, während der Vortexbeitrag mit steigendem Magnetfeld zunimmt. Dieses Verhalten ist bei Ansetzen der linearen Temperaturabhängigkeit für C_s/T in CeCu_2Si_2 des S-Typs zwischen $B = 0$ und 1.5 T zu beobachten. Wird der exponentielle Ansatz für C_s/T verwendet, ist ζ bei $B = 0$ allerdings stark erhöht, was darauf hindeutet, dass zusätzlich zur exponentiellen Temperaturabhängigkeit ein zu T^2 proportionaler Anteil auch in C_s/T bei $B = 0$ vonnöten ist. Bei $B = 0$ ist ζ signifikant, bei $B = 0.5 \text{ T}$ immer noch etwas kleiner als im A-Typ.

Der Beitrag der mit d-Wellen-Supraleitung assoziierten spezifischen Wärme, repräsentiert durch ψ , wird, wie zu erwarten, unter Zunahme des Magnetfelds kleiner.

Aus der Analyse der spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des S-Typs lässt sich also kein konsistentes Bild den Ordnungsparameter der Supraleitung betreffend ableiten. Am wahrscheinlichsten erscheint das Szenario, dass bei $T \leq T_c/2$ die für d-Wellen-Supraleitung bei $T < T_c/2$ typische lineare Temperaturabhängigkeit von C_s/T vorliegt, die bei tiefen Temperaturen, bei $B = 0$ z. B. bei $T < 0.15 \text{ K}$, bei $B = 0.5 \text{ T}$ bei $T < 0.05 \text{ K}$, in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht. Eine eingehende Diskussion dieser Beobachtung folgt in Kapitel 8.

6.2 Inelastische Neutronenstreuung

Ähnlich wie in den Hochtemperatur-Supraleitern auf Kupferoxidbasis und einigen Schwere-Fermionen-Systemen wird in S-Typ-CeCu₂Si₂ eine Energielücke im magnetischen Anregungsspektrum beobachtet. Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse verschiedener inelastischer Neutronenstreuexperimente im Zusammenhang mit der Spinanregungslücke vorgestellt.

6.2.1 Die Spinanregungslücke

Für die Supraleitung in Schwere-Fermionen-Systemen wird seit langem ein Ordnungsparameter mit d-Wellen-Symmetrie und Spinfluktuationen als dem die Kopplung zwischen Cooper-Paaren vermittelnden Mechanismus diskutiert [3, 4]. Der starke Einfluss unkonventioneller Supraleitung auf magnetische Spinanregungen ist mehrfach experimentell belegt worden: Ein sich im supraleitenden Zustand bei \bar{Q}_{AF} ausbildender Spinresonanzpeak wurde mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuexperimente zunächst in verschiedenen Hochtemperatur-Supraleitern auf Kupferoxidbasis [7, 10] und später auch im Schwere-Fermionen-Supraleiter UPd₂Al₃ nachgewiesen [85, 87, 88]. Zur Bestimmung des magnetischen Anregungsspektrums ist inelastische Neutronenstreuung ideal geeignet. Durch den auf der linearen Antworttheorie basierenden Formalismus, der den mit Neutronen gemessenen Wirkungsquerschnitt direkt mit der dissipativen Komponente der dynamischen Suszeptibilität verknüpft, können mikroskopische Informationen über das magnetische Quasiteilchenanregungsspektrum gewonnen werden.

Um auch CeCu₂Si₂ des S-Typs auf die Existenz einer Spinresonanz hin zu untersuchen, wurden zunächst Messungen der inelastischen Neutronenstreuung am TAS PANDA (FRM-II, Garching) durchgeführt, die erste Hinweise gaben, dass sich mit dem Übergang in den supraleitenden Zustand ein inelastisches Signal ausbildet [5, 6]. Diese Spinanregungslücke wurde in mehreren Experimenten mit kalten Neutronen am TAS IN12 (ILL, Grenoble) ausführlich untersucht [126, 150]. Dabei wurden jeweils ein vertikal fokussierender Graphit-(0 0 2)-Monochromator und ein doppelt-fokussierender Graphit-(0 0 2)-Analysator verwendet. Die horizontale Kollimation des Neutronenstrahls vor dem Monochromator ergibt sich aus der Beschaffenheit des Neutronenleiters, und die Kollimation vor der Probe wurde auf 60' festgelegt, während der gestreute Strahl nicht kollimiert wurde. Um Bragg-Reflexe höherer Ordnung des Monochromators zu unterdrücken, wurde ein stickstoffgekühlter Be-Filter im einfallenden Strahl benutzt. Das Gros der Messungen wurde unter Konstanthalten des Wellenvektors der Neutronen nach Streuung an der Probe bei $k_f = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt, was einer Endenergie der Neutronen von $E_f = 2.74 \text{ meV}$ entspricht. Unter diesen Bedingungen folgt eine Energieauflösung (volle Halbwertsbreite) von $\Delta E \approx 0.057 \text{ meV}$. Es wurde derselbe CeCu₂Si₂-Einkristall des S-Typs der Masse $m = 2.03 \text{ g}$ verwendet, an dem auch die Messungen der spezifischen Wärme durchgeführt wurden. Der Kristall wurde mit der $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung parallel zur Achse des Probenhalters aus Kupfer aufgeklebt. Dieser wurde direkt an der Mischkammer eines ³He/⁴He-Mischungskryostaten angeschraubt, um optimalen thermischen Kontakt zum Tieftemperaturbad zu gewährleisten. Durch diesen Aufbau liegt eine $[1 1 0]$ - $[0 0 1]$ -Streuebene vor. Magnetfelder wurden parallel

zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt.

In der beschriebenen Konfiguration wurden durch Variation der Energie der einfallenden Neutronen Energiescans bei dem Wellenvektor \vec{Q} durchgeführt, bei dem in CeCu_2Si_2 des S-Typs kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen detektiert wurden (Abbildung 4.7). Diese Position $\vec{Q} = (0.215 \ 0.215 \ 1.458)$ ist also gleich \vec{Q}_{AF} , dem Nesting-Vektor der Fermi-Fläche von CeCu_2Si_2 und der Position der magnetischen Bragg-Reflexe in CeCu_2Si_2 des A- und A/S-Typs. Abbildung 6.5(a) zeigt einen Ausschnitt eines Energiescans im supraleitenden Zustand bei $T \approx 0.07 \text{ K}$ und $B = 0$. Als Vergleich dazu dient ein Energiescan, der an einer zufälligen \vec{Q} -Position, $\vec{Q}_{\text{arb}} = (0.1 \ 0.1 \ 1.6)$, aufgenommen wurde. Für diese Position gilt $|\vec{Q}_{\text{arb}}| = |\vec{Q}_{\text{AF}}|$, sie weist also den gleichen Streuwinkel $2\theta_s$ wie \vec{Q}_{AF} auf, ist von \vec{Q}_{AF} jedoch etwa 15° in $\tilde{\omega}$ entfernt. Die gezeigte Neutronenintensität entspricht jeweils $4 \cdot 10^6$ cts im Monitor und einer Zählzeit von etwa 12 min pro Punkt. Das Signal bei \vec{Q}_{arb} wird nur durch inkohärent-elastische Streuung erzeugt. Die Form des Signals, insbesondere die gegenüber einer einzelnen Gauß-Funktion erhöhte Intensität bei endlichen negativen oder positiven Energieüberträgen, entsteht durch Faltung mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers und kann dazu verwendet werden, diese zu modellieren. Dazu sind zwei gefaltete Gauß-Funktionen nötig, von denen eine Energieauflösungsbreite besitzt und die andere das breitere Auslaufen der Auflösungsfunktion nachbildet. Bei \vec{Q}_{AF} hingegen existiert ein deutliches inelastisches Signal, das heißt, die Streuintensität hat ein Maximum bei $\hbar\omega \approx 0.2 \text{ meV}$. Die Existenz der inelastischen Linie bedeutet, dass Neutronen mindestens eine Energie von $\hbar\omega_{\text{gap}} \approx 0.2 \text{ meV}$ übertragen müssen, um Spinanregungen zu verursachen. Es gibt also eine Energielücke, in der keine Spinanregungen möglich sind. Das inelastische Signal in CeCu_2Si_2 des S-Typs ist deutlich breiter als die Energieauflösung und zieht auch bei Energieüberträgen bis $\hbar\omega = 2.0 \text{ meV}$ eine beträchtlich gegenüber der Messung bei \vec{Q}_{arb} erhöhte Intensität nach sich.

Setzt man diese Spinanregungslücke mit der Energie gleich, die nötig ist, um ein Cooper-Paar aufzubrechen, $\hbar\omega_{\text{gap}} = 2\Delta_0$, erhält man mit $T_c = 0.6 \text{ K}$ $2\Delta_0/k_B T_c \approx 3.9$, also einen Wert, der zwischen 4.3, dem für d-Wellen-Supraleitung bei $T = 0$ erwarteten [151, 152], und 3.5, dem für s-Wellen-Supraleitung bei $T = 0$ vorhergesagten Wert, liegt (Gleichung 2.13). Punktkontaktspektroskopie liefert mit $2\Delta_0 \geq 0.16 \text{ meV}$ ($2\Delta_0/k_B T_c \approx 3.1$) [153] eine untere Grenze für die elektronische Quasiteilchenanregungslücke von CeCu_2Si_2 . Aus der in Cu-NQR-Messungen an S-Typ- CeCu_2Si_2 bestimmten Relaxationsrate $1/T_1$ wurde unter Voraussetzung einer Energielücke mit linienförmigen Nullstellen $2\Delta_0/k_B T_c \approx 5.0$ bestimmt [154].

Die Temperaturabhängigkeit der Spinanregungslücke, die aus nicht gezeigten, bei verschiedenen Temperaturen $T \leq T_c$ durchgeführten Energiescans bei \vec{Q}_{AF} und $B = 0$ ermittelt wird, folgt qualitativ dem aus der BCS-Theorie für die elektronische Quasiteilchenanregungslücke bekannten Verlauf (Abbildung 6.6). Aufgrund der zu geringen Auflösung und Messdatendichte kann dabei nicht zwischen d- oder s-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters unterschieden werden. Diese Ergebnisse deuten an, dass die Energieskala der Spinanregungslücke und die vermutete Energieskala der Quasiteilchenanregungslücke der Supraleitung übereinstimmen, da die den Magnetismus verursachenden 4f-Elektronen der Ce-Ionen in der Nähe der Fermi-Fläche auch an der

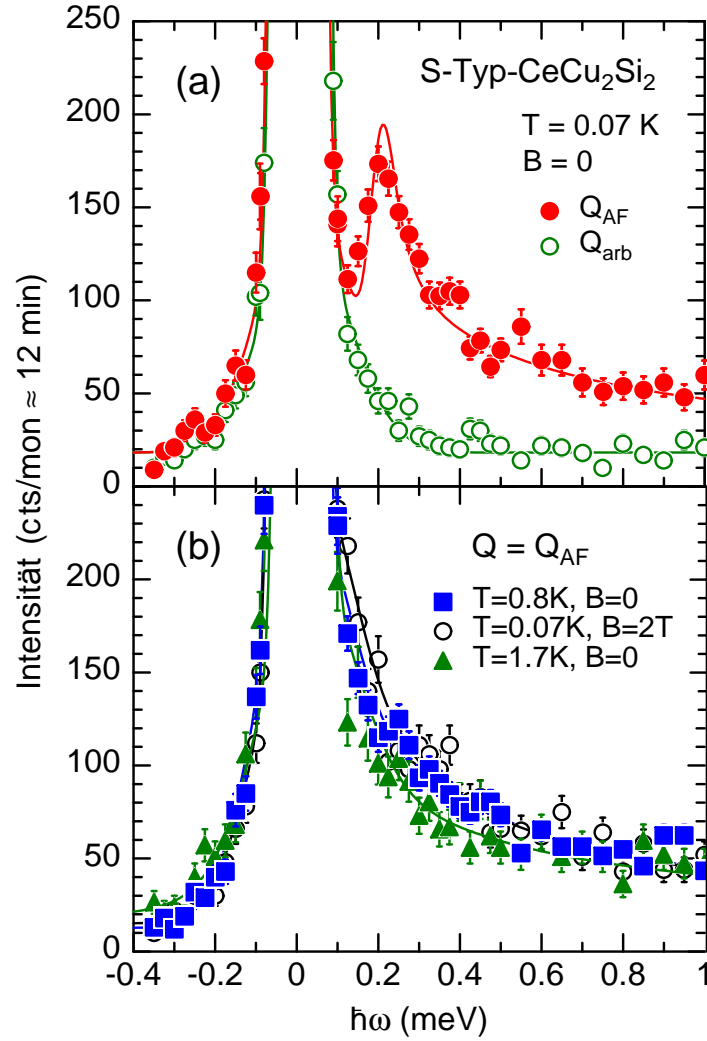


Abbildung 6.5: Energiescans an CeCu_2Si_2 des S-Typs. Aufgetragen ist die Neutronenstreuintensität über dem gemessenen Energieübertrag bei einer jeweils $4 \cdot 10^6$ cts im Monitor entsprechenden Zählzeit von etwa 12 min pro Punkt. Durchgezogene Linien kennzeichnen Fits der Messdaten. (a) Energiescans im supraleitenden Zustand bei $B = 0$ und $T = 0.07$ K, gemessen bei $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}} = (0.215 \ 0.215 \ 1.458)$ und an einer zufälligen Position $\vec{Q}_{\text{arb}} = (0.1 \ 0.1 \ 1.6)$, die dem gleichen Streuwinkel wie \vec{Q}_{AF} , aber einem um etwa 15° verschiedenen Probenrotationswinkel $\tilde{\omega}$ entspricht. Das Signal bei \vec{Q}_{arb} entsteht nur durch inkohärent-elastische Streuung. Es gibt daher die Form der Auflösungsfunktion des Spektrometers wieder und kann durch zwei Gauß-Funktionen modelliert werden. Bei \vec{Q}_{AF} zeigt sich deutlich ein inelastisches Signal mit einer Anregungslücke von $\hbar\omega_{\text{gap}} \approx 0.2$ meV. Die Intensität ist proportional zur Streufunktion S , die sich hier aus einem kohärent- und inkohärent-elastischen Anteil S_{el} und einem inelastischen Anteil S_{inel} zusammensetzt, an den eine Lorentz-Funktion unter Berücksichtigung der Anregungslücke und einer Zustandsdichte analog der Quasiteilchenzustandsdichte eines Supraleiters angepasst werden kann (siehe Text). (b) Energiescans bei $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}}$ im normalleitenden Zustand bei $B = 0$ und $T = 0.8$ K und 1.7 K, also $T > T_c$, sowie bei $T = 0.07$ K und $B = 2$ T, also $B > B_{c2}$. Das Signal ist in allen drei Fällen annähernd gleich und setzt sich aus einem elastischen und einem quasielastischen Anteil zusammen, der jeweils mit einer quasielastischen Lorentz-Funktion modelliert werden kann. Eine Spinanregungslücke tritt also nur im supraleitenden Zustand der Probe auf.

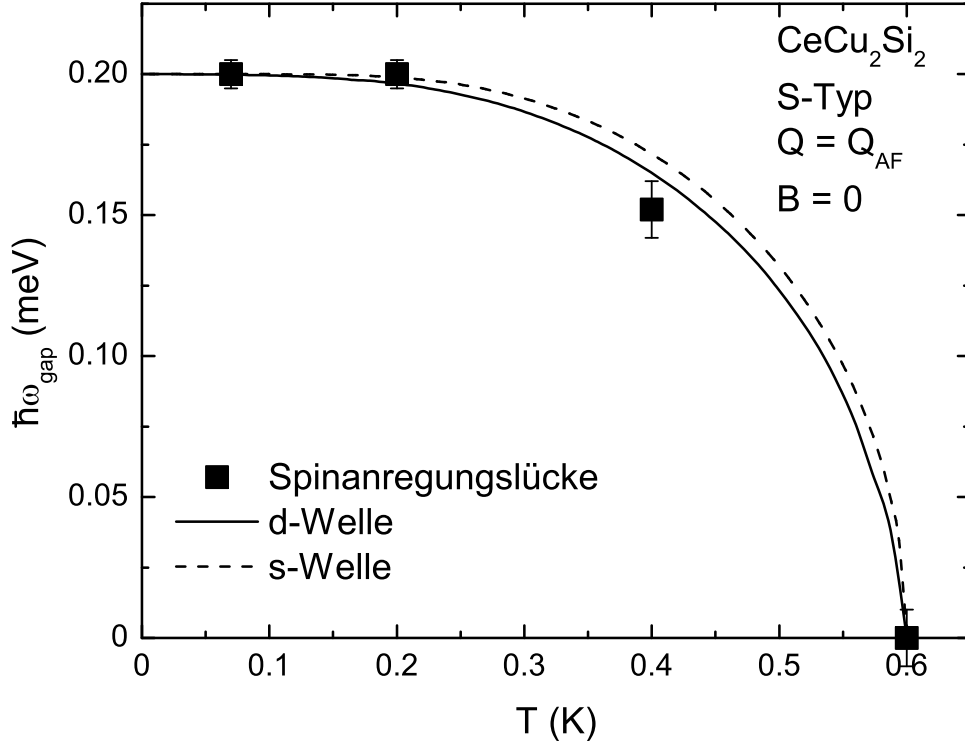


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der aus bei \vec{Q}_{AF} und $B = 0$ durchgeführten Energiescans extrahierten Spinanregungslücke von CeCu_2Si_2 des S-Typs im Vergleich zu der im Rahmen der BCS-Theorie berechneten Temperaturabhängigkeit der Quasiteilchenanregungslücke $2\Delta_0$ für d-Wellen-Supraleitung ([152], Rechnung ausgeführt von D. Parker) und s-Wellen-Supraleitung [155]. Dabei wird angenommen, dass $2\Delta_0(T \rightarrow 0) = 0.2 \text{ meV}$. Die qualitative Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Energielücken impliziert die Gleichheit der Energieskalen für magnetische und elektronische Anregungen. Die Messdaten erlauben keine Entscheidung zugunsten einer der beiden Ordnungsparametersymmetrien.

Cooper-Paar-Bildung beteiligt sind. Des Weiteren deutet die gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Spinanregungslücke in S-Typ- CeCu_2Si_2 mit der BCS-Theorie auf Supraleitung mit schwacher Kopplung hin.

Dass die beobachtete Spinanregungslücke untrennbar mit dem supraleitenden Zustand verbunden ist, geht aus Abbildung 6.5(b) hervor. Hier sind Energiescans an der Position \vec{Q}_{AF} im normalleitenden Zustand dargestellt. Dieser liegt zum einen bei $B = 0$ und Temperaturen von 0.8 K und 1.7 K, also $T > T_c$, zum anderen bei $B = 2.0 \text{ T}$ und $T = 0.07 \text{ K}$, also $T < T_c$, aber $B > B_{c2}$, vor. Es zeigt sich, dass unabhängig davon, ob der normalleitende Zustand durch Erhöhung der Temperatur oder durch Anlegen eines überkritischen Magnetfelds erreicht wird, das Signal fast identisch und aufgrund von Spinfluktuationen rein quasielastisch ist. Das bedeutet, dass das Verschwinden der Spinanregungslücke unabhängig davon ist, ob die kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen (Abbildung 4.7) fortbestehen, wie dies bei $B = 2.0 \text{ T}$ und $T = 0.07 \text{ K}$ der Fall ist, oder nicht, wie bei $T > 0.8 \text{ K}$, was direkt die Verknüpfung der Anregungslücke mit dem supraleitenden Zustand belegt. Im Bereich $0.7 \text{ meV} < \hbar\omega < 2.0 \text{ meV}$ sind die Intensitäten der bei \vec{Q}_{AF} durchgeführten Energiescans im supra- und normalleitenden

Zustand nahezu gleich und immer noch gegenüber der Intensität von Energiescans bei \vec{Q}_{arb} erhöht. Das Signal im supraleitenden Zustand ähnelt also einem quasielastischen Signal, bei dem bei niedrigen Energieüberträgen $\hbar\omega < \hbar\omega_{\text{gap}}$ verlorenes spektrales Gewicht bei $\hbar\omega > \hbar\omega_{\text{gap}}$ wieder zurückgewonnen wird. Dieses Ergebnis ist ein erster starker Hinweis darauf, dass (antiferromagnetische) Paramagnonen, im Sinne von überdämpften, niederenergetischen Spinfluktuationen, in CeCu_2Si_2 des S-Typs den supraleitenden Kopplungsmechanismus konstituieren.

Die gemessene Neutronenstreuintensität ist proportional zur Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$, die mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet ist. Die Streufunktion von S-Typ- CeCu_2Si_2 bei $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}}$ und Energieübertrag $\hbar\omega$ setzt sich aus einem elastischen Anteil $S_{\text{el}}(\vec{Q}, \omega)$ und einem inelastischen $S_{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega)$ ($T < T_c$, $B < B_{c2}$) bzw. quasielastischen Anteil $S_{\text{qel}}(\vec{Q}, \omega)$ ($T > T_c$ bzw. $B > B_{c2}$) zusammen. $S_{\text{qel}}(\vec{Q}, \omega)$ wird durch eine quasielastische Lorentz-Funktion angepasst:

$$S_{\text{qel}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \cdot \frac{\chi(\vec{Q})}{\pi(\Gamma(\vec{Q})/2)} \cdot \frac{1}{1 + (\hbar\omega/(\Gamma(\vec{Q})/2))^2}, \quad (6.4)$$

wobei $\chi(\vec{Q})$ die Suszeptibilität und $\Gamma(\vec{Q})$ die Energiebreite (volle Halbwertsbreite) der Spinfluktuationen bezeichnet. $\Gamma(\vec{Q})$ ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer τ der Spinfluktuationen. Das inelastische Signal im supraleitenden Zustand wird unter Berücksichtigung der Quasiteilchenzustandsdichte eines Supraleiters gemäß (siehe Gleichung 2.11):

$$\tilde{g}(\omega) \propto \begin{cases} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \omega_{\text{gap}}^2}} & \omega > \omega_{\text{gap}} \\ 0 & \omega < \omega_{\text{gap}} \end{cases}. \quad (6.5)$$

durch

$$S_{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) = S_{\text{qel}}(\vec{Q}, \omega) \cdot \tilde{g}(\omega), \quad (6.6)$$

beschrieben. Dabei ist $\hbar\omega_{\text{gap}}$ die temperaturabhängige Größe der Energielücke des Supraleiters, die mit der Größe der Spinanregungslücke gleichgesetzt wird.

Aus der gemessenen Streuintensität kann durch Subtraktion von $S_{\text{el}}(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$ der magnetische Anteil der Streufunktion $S_{\text{mag}} = S_{\text{qel/inel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$ extrahiert werden, wie in Abbildung 6.7 gezeigt. Über den Vergleich der gemessenen inkohärent elastischen Intensität mit dem theoretischen inkohärenten Wirkungsquerschnitt von CeCu_2Si_2 kann S_{mag} auch in Einheiten von μ_B^2/meV pro Formeleinheit angegeben werden. Dabei entspricht $1 \mu_B^2/\text{meV}$ f.u. etwa 50 cts in Abbildung 6.5. Die Darstellung von S_{mag} in Abhängigkeit vom Energieübertrag zeigt besonders deutlich, dass nur im supraleitenden Zustand bei $T = 0.07 \text{ K}$ eine Anregungslücke vorliegt, das heißt, S_{mag} ist bei $\hbar\omega < 0.15 \text{ meV}$ null und weist dann ein inelastisches Signal auf. Im normalleitenden Zustand ist das Signal im Gegensatz dazu quasielastisch ohne Anregungslücke. Hierbei ist zu beachten, dass S_{mag} bei kleinen $\hbar\omega$ stark fehlerbehaftet ist, da große Zahlen von den Messdaten subtrahiert werden, um S_{mag} zu erhalten.

6.2.2 Spinfluktuationen am QKP

Sind, wie die vorher gezeigten Ergebnisse implizieren, Paramagnonen in den Mechanismus der Cooper-Paar-Bindung in S-Typ- CeCu_2Si_2 involviert, sollten im normal-

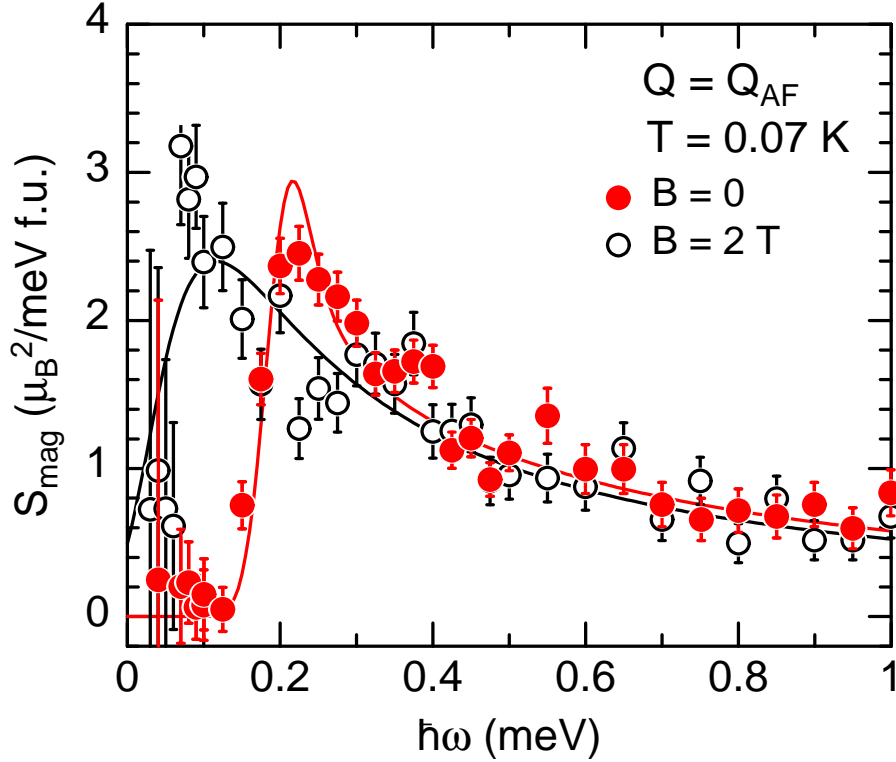


Abbildung 6.7: Abhängigkeit des magnetischen Anteils der Streufunktion $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$, $S_{\text{mag}} = S_{\text{qel/inel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$, vom Energieübertrag $\hbar\omega$ für CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $T = 0.07\text{ K}$ und $B = 0$ (supraleitender Zustand) sowie $B = 2.0\text{ T}$ (normalleitender Zustand). S_{mag} ergibt sich aus bei $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.215\ 0.215\ 1.458)$ durchgeführten Energiescans durch Subtraktion von $S_{\text{el}}(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$. Durchgezogene Linien bezeichnen Fits mit Gleichung 6.4 und 6.6. Im supraleitenden Zustand existiert eine Spinanregungslücke mit $S_{\text{mag}} \approx 0$ für $\hbar\omega < \hbar\omega_{\text{gap}}$, während das Signal im normalleitenden Zustand quasielastisch ist.

leitenden Zustand dispersive Moden ohne Anregungslücke zu beobachten sein. Bei Annäherung an den QKP sollten diese Spinfluktuationsmoden ein „critical slowing down“ zeigen, das heißt, ihre Energiebreite sollte gegen null gehen bzw. ihre Lebensdauer unendlich werden. Je nachdem, welches Szenario zur Beschreibung des QKP herangezogen werden kann, wird dabei unterschiedliches Skalenverhalten erwartet. So ist das Lokale-Momente-Szenario gekennzeichnet durch ω/T -Skalenverhalten der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\vec{Q}, \omega)$ [56], während im Rahmen des SDW-Szenarios für einen QKP mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen $\omega/T^{3/2}$ -Skalenverhalten vorausgesagt wird, also $\chi''(\vec{Q}, \omega) = T^{-3/2}W(\omega/T^{3/2})$ [50, 156, 157]. Dies wurde beispielsweise in inelastischen Neutronenstreuexperimenten am Schwere-Fermionen-System $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ mit einem dreidimensionalen antiferromagnetischen QKP bei $x = x_c$ nachgewiesen, indem gezeigt wurde, dass $\chi(\vec{Q}) \propto T^{-3/2}$ bzw. $\Gamma(\vec{Q}) \propto \chi(\vec{Q})^{-1} \propto T^{3/2}$ [79, 158, 159]. Ist x etwas von x_c verschieden, gilt im Temperaturbereich $T_{\text{LFF}} \ll T \ll T_K$:

$$\Gamma(\vec{Q}) = c_1 + c_2 T^{3/2}, \quad (6.7)$$

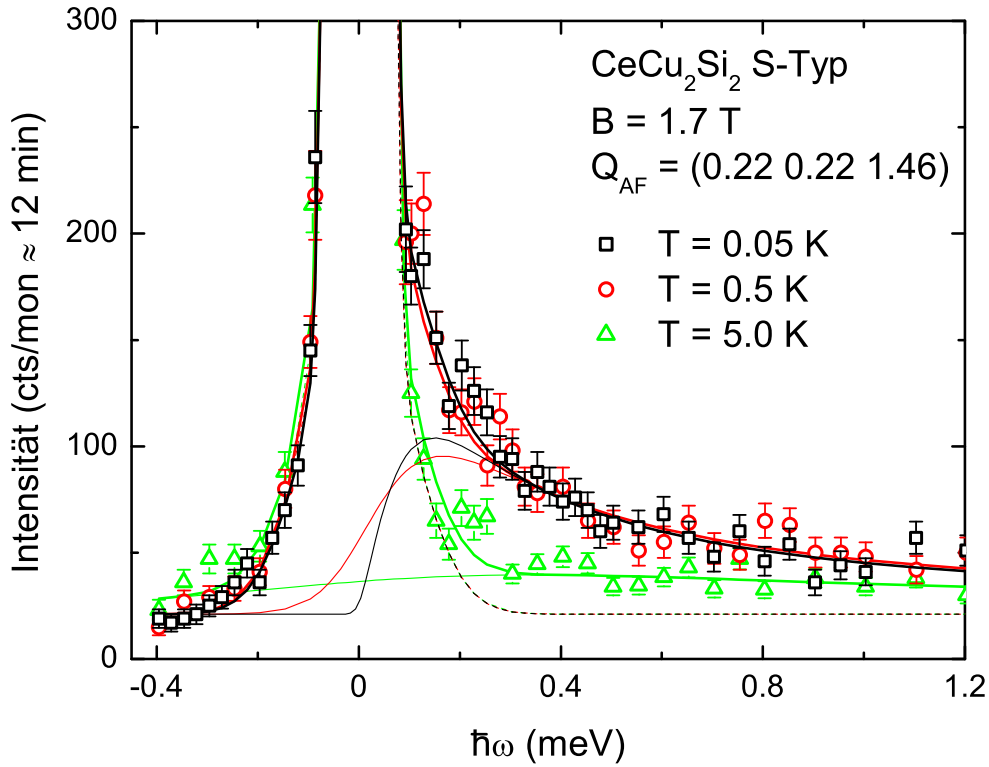


Abbildung 6.8: Energiescans an CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.215 \ 0.215 \ 1.458)$, durchgeführt im parallel zur $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeld $B = 1.7 \text{ T} \approx B_{c2}(T = 0)$ bei $T = 0.05 \text{ K}$, 0.5 K und 5.0 K . Aufgetragen ist die zur Streufunktion $S(\vec{Q}_{\text{AF}}, \omega)$ proportionale Neutronenstreuintensität über dem gemessenen Energieübertrag bei einer Zählzeit von etwa 12 min pro Punkt. Dünne gestrichelte Linien stellen Fits des elastischen Teils von S , S_{el} , mit zwei Gauß-Funktionen dar; dünne durchgezogene Linien Fits des quasielastischen Teils, S_{qel} , mit einer Lorentz-Funktion gemäß Gleichung 6.4. Die Energiebreite von S_{qel} nimmt mit steigenden Temperaturen deutlich zu. Dicke durchgezogene Linien kennzeichnen die Gesamtanpassung an die Messdaten.

wobei c_1 und c_2 von x abhängige Konstanten sind. Mit T_{LFF} wird die Temperatur bezeichnet, unterhalb derer LFF-Verhalten vorherrscht.

Um die Spindynamik bei Annäherung an den QKP in CeCu_2Si_2 des S-Typs zu untersuchen, wurden in einem parallel zur $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeld $B = 1.7 \text{ T} \approx B_{c2}(T = 0)$ Energiescans an der Position $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.22 \ 0.22 \ 1.46)$ bei Temperaturen $0.07 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$ durchgeführt. Für alle T werden die Energiescans wieder mit Hilfe einer rein quasielastischen Lorentz-Funktion S_{qel} gemäß Gleichung 6.4 angepasst, die mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet wird. Die Auflösungsfunktion wird durch zwei Gauß-Funktionen angenähert, wie in Abschnitt 6.2.1 erläutert. Dabei hat die das elastische Signal modellierende Gauß-Funktion Auflösungsbreite, während mit Hilfe der zweiten Gauß-Funktion das spektrometertypische breite Auslaufen der Auflösungsfunktion berücksichtigt wird. Da die Intensität der zweiten Gauß-Funktion klein ist, kann sie für die Faltung vernachlässigt werden. In Abbildung 6.8 sind Ausschnitte von bei $T = 0.05 \text{ K}$, 0.5 K und 5.0 K durchgeführten Energiescans sowie die dazugehörigen Anpassungen des elastischen und quasielastischen Beitrags zur

Streuungsfunktion und der Gesamtfit der Messdaten dargestellt. Bei allen Temperaturen wird das quasielastische Signal hinreichend gut durch die Lorentz-Funktion beschrieben.

In Abbildung 6.9 sind die Temperaturabhängigkeiten der durch die Fits ermittelten Suszeptibilität $\chi(\vec{Q}_{\text{AF}})$ und Energiebreite (volle Halbwertsbreite) $\Gamma(\vec{Q}_{\text{AF}})$ des elastischen Beitrags mit Auflösungsbreite und des quasielastischen Beitrags zu S zusammengefasst. $\chi(\vec{Q}_{\text{AF}})$ entspricht der integrierten Intensität des jeweiligen Anteils. $\chi_{\text{el}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ von S_{el} bleibt für $1.0\text{ K} \leq T \leq 10\text{ K}$ konstant und steigt unterhalb 1.0 K beim Einsetzen der in CeCu_2Si_2 des S-Typs beobachteten kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen mit sinkender Temperatur an. Die Linienbreite von S_{el} , die der Energieauflösung des Spektrometers in der benutzten Konfiguration entspricht, liegt im gesamten Temperaturbereich konstant bei $\Gamma_{\text{el}}(\vec{Q}_{\text{AF}}) \approx 0.06\text{ meV}$. Die Suszeptibilität von S_{qel} steigt durch die Zunahme der Spinfluktuationen bei Annäherung an den QKP mit sinkender Temperatur und beträgt bei tiefsten Temperaturen mehr als das Zehnfache wie bei $T = 10\text{ K}$. Die Linienbreite von S_{qel} , $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$, ist ein Maß für die Fluktuationsrate und damit umgekehrt proportional zur Lebensdauer der Spinfluktuationen. Bei $10\text{ K} \approx T_K$ ist die Linienbreite mit $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}) \approx 1.75\text{ meV}$ sehr groß. Es kann davon ausgegangen werden, dass $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ in diesem Temperaturbereich zum Großteil durch den Kondo-Effekt bestimmt ist. Ab etwa 5.0 K wird ein starker Rückgang der quasielastischen Energiebreite mit sinkender Temperatur beobachtet, die Lebensdauer steigt also an, wie man es bei Annäherung an einen Phasenübergang erwartet.

Wie oben erwähnt, ist das Skalenverhalten von $\chi(\vec{Q})^{-1}$ und $\Gamma(\vec{Q})$ nur im Temperaturbereich $T_{\text{LFF}} \ll T \ll T_K$ definiert. Da für T_{LFF} in CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $B = 1.7\text{ T}$ keine Werte vorliegen, wird als T_{LFF} die Temperatur festgelegt, unterhalb derer $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 2.0\text{ T}$ konstant wird, also $T_{\text{LFF}} \approx 0.3\text{ K}$. Das Skalenverhalten wird demzufolge für die Messdaten im Bereich $0.5\text{ K} \leq T \leq 5.0\text{ K}$ überprüft.

Abbildung 6.10 zeigt in Teilbild (a) $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})^{-1}$ und $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ aufgetragen über T , in Teilbild (b) beide Größen aufgetragen über $T^{3/2}$. Die Daten wurden jeweils zwischen 0.5 K und 5.0 K linear angepasst. Aufgrund der geringen Datendichte ist es sehr schwierig, eine definitive Aussage über die Temperaturabhängigkeit zu treffen. Allerdings scheint $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ eher mit $T^{-3/2}$ zu divergieren als mit $1/T$. Ein Fit der Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})^{-1}$ mit einem Potenzgesetz ergibt einen Exponenten von $\alpha = 1.6$. Für die Energiebreite der Fluktuationen sind im Rahmen der Fehlerbalancen beide Anpassungen möglich, wobei die $T^{3/2}$ -Abhängigkeit insbesondere bei tiefen Temperaturen die Daten besser beschreibt. Ein Fit der Temperaturabhängigkeit von $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ ergibt einen Exponenten von $\alpha = 1.3$. Wie das Inset zu Abbildung 6.10 belegt, ist das Produkt $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}) \cdot \Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ bei tiefen Temperaturen konstant, wie für ein paramagnetisches SFS erwartet [160], und nimmt mit ansteigender Temperatur ab. Betrachtet man nur den Temperaturbereich, in dem $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}) \cdot \Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ weniger als 10% voneinander abweicht, und nimmt an, dass auch bei tiefsten gemessenen Temperaturen noch NFF-Verhalten vorherrscht, ergeben sich für die Temperaturabhängigkeiten beider Größen Exponenten $\alpha \approx 1.5$.

Die Ergebnisse sind also mit der für ein System in der Nähe eines SDW-QKP mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen erwarteten $T^{3/2}$ -Abhängigkeit

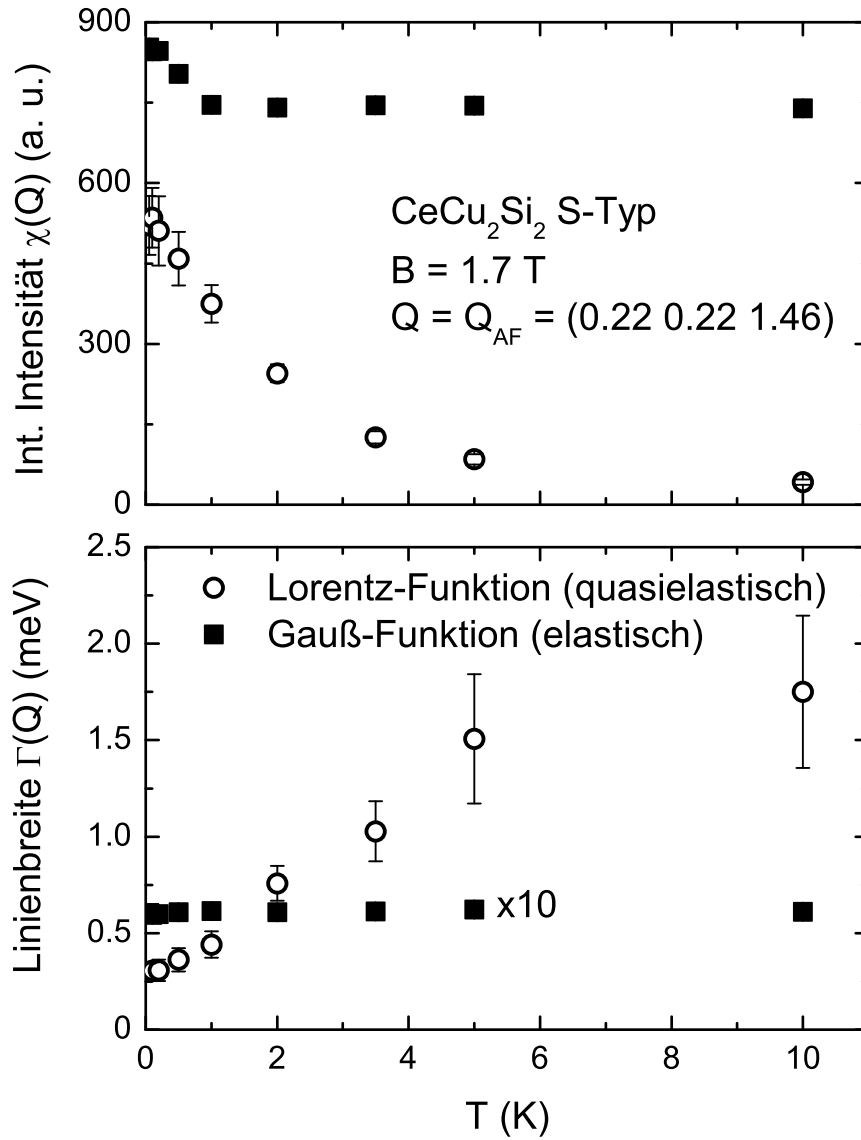


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit (a) der integrierten Intensität $\chi(\vec{Q}_{AF})$ und (b) der Linienbreite $\Gamma(\vec{Q}_{AF})$ von Fits des elastischen, gaußförmigen und des quasielastischen, lorentzförmigen Anteils der Neutronenstreuintensität von Energiescans an CeCu₂Si₂ des S-Typs. Die Energiescans wurden in einem parallel zur [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung angelegten Magnetfeld $B = 1.7$ T $\approx B_{c2}(T = 0)$ durchgeführt (Abbildung 6.8). (a) Die integrierte Intensität des elastischen Anteils nimmt mit Einsetzen der kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen bei $T < 0.8$ K zu und bleibt für $T > 0.8$ K, wenn die elastische Streuung rein inkohärent ist, konstant, während die integrierte Intensität des durch Spinfluktuationen verursachten quasielastischen Anteils mit sinkender Temperatur deutlich steigt. (b) Die Breite der elastischen Linie, das heißt die Auflösungsbreite, hier mit dem Faktor 10 multipliziert dargestellt, bleibt im gesamten Temperaturbereich konstant. Die Linienbreite des quasielastischen Anteils, die umgekehrt proportional zur Lebensdauer der Spinfluktuationen ist, wird mit sinkender Temperatur kleiner, zeigt also das bei Annäherung an einen QKP erwartete „slowing down“. Die Linienbreite bleibt jedoch auch für $T \rightarrow 0$ endlich.

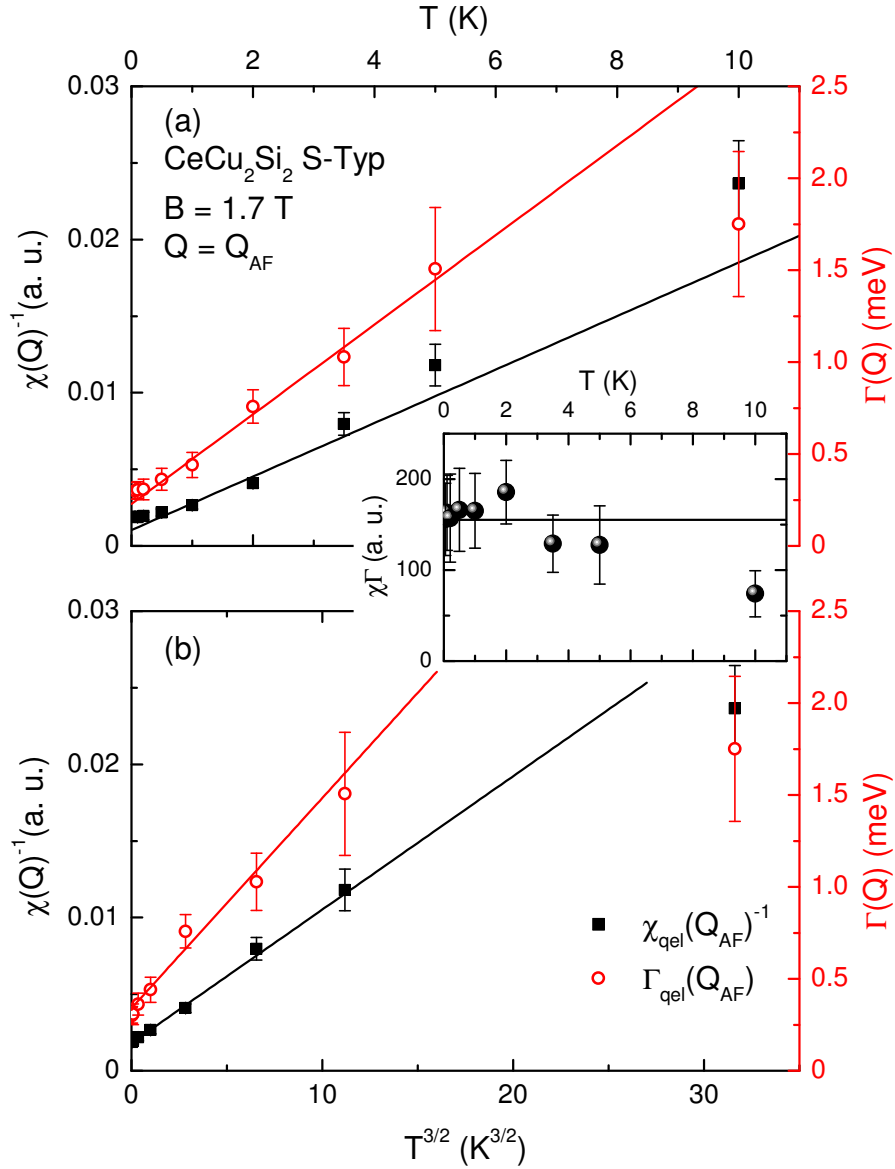


Abbildung 6.10: Aus Abbildung 6.9 entnommene inverse Spinsuszeptibilität $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})^{-1}$ und Energiebreite $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$ des quasielastischen Anteils der Streufunktion von CeCu_2Si_2 des S-Typs (a) aufgetragen über T und (b) aufgetragen über $T^{3/2}$. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Fits im Temperaturbereich $0.5 \text{ K} \leq T \leq 5.0 \text{ K}$ dar. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit des Produkts $\chi_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}}) \cdot \Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})$. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung einer Konstante für $T \leq 5.0 \text{ K}$.

der Energiebreite und inversen Suszeptibilität der Fluktuationen kompatibel. Eine lineare Temperaturabhängigkeit kann aber nicht ausgeschlossen werden. Dass der QKP in S-Typ- CeCu_2Si_2 bei $B = 1.7 \text{ T}$ auch für $T \rightarrow 0$ nicht erreicht wird, zeigt sich daran, dass $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})(T \rightarrow 0)$ einen endlichen Wert annimmt. Bei Extrapolation des linearen Temperaturverhaltens beträgt dieser $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})(T \rightarrow 0) = (0.23 \pm 0.03) \text{ meV}$, bei Extrapolation des $T^{3/2}$ -Verhaltens ist $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})(T \rightarrow 0) = (0.34 \pm 0.03) \text{ meV}$. Dieser Parameter, in Gleichung 6.7 mit c_1 bezeichnet, ist ein Maß für den Abstand vom QKP.

„Critical slowing down“ mit $\Gamma_{\text{qel}}(\vec{Q}_{\text{AF}})(T \rightarrow T_N) \approx 0$ wird hingegen für CeCu_2Si_2 des A-Typs bei Annäherung an T_N beobachtet und führt dort zur Ausbildung eines langreichweitig magnetisch geordneten Grundzustands [121].

Die beobachtete Intensitätszunahme und das „slowing down“ der Spinfluktuationen mit sinkender Temperatur im normalleitenden Zustand bei $B \approx B_{c2}$ sind völlig im Einklang mit dem Paramagnonbild gemäß [3] und stellen weitere starke Indizien dafür dar, dass kritische Spinfluktuationen in der Umgebung eines QKP wesentlich an der Kopplung der supraleitenden Cooper-Paare in CeCu_2Si_2 teilhaben. Das Skalenverhalten spricht für einen konventionellen QKP vom SDW-Typ. Das Lokale-Momente-Szenario geht hingegen von lokalen kritischen Fluktuationen aus, was ein „slowing down“ der Fluktuationen an allen Wellenvektoren des reziproken Gitters impliziert (siehe dazu [161]). Bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern durchgeführte Energiescans an der Position \vec{Q}_{arb} weisen in CeCu_2Si_2 des S-Typs jedoch immer die gleiche, rein inkohärent-elastische Form auf, und ein „slowing down“ von Spinfluktuationen wird nur bei \vec{Q}_{AF} beobachtet.

6.2.3 Dispersion der Paramagnonen

Zur Bestätigung des Paramagnonbildes wurden Untersuchungen der Impulsabhängigkeit der Spinanregung im supraleitenden Zustand von S-Typ- CeCu_2Si_2 bei verschiedenen Energieüberträgen angestellt. Diese zeigen, dass sich der bei $\hbar\omega_{\text{gap}} \approx 0.2 \text{ meV}$ und \vec{Q}_{AF} zentrierte Reflex bei höheren Energieüberträgen in zwei Reflexe aufspaltet, die mit steigendem $\hbar\omega$ weiter in \vec{Q} auseinander rücken und sich verbreitern, was mit einer Intensitätsverringerung einhergeht. Die bei $\hbar\omega_{\text{gap}} \approx 0.2 \text{ meV}$ beobachtete Spinanregung kann also als Ausgangspunkt einer gedämpften propagierenden Paramagnonmode betrachtet werden. Wie in Abbildung 6.11 dargestellt, können die Reflexe gut mit zwei Gauß-Funktionen angepasst werden, und die daraus resultierenden Reflexpositionen zeigen eine lineare Dispersion der Spinanregung mit einer Geschwindigkeit von $v = (4.44 \pm 0.86) \text{ meV \AA}$. Dies ist deutlich kleiner als die Geschwindigkeiten von Spinwellen in anderen Systemen mit korrelierten Elektronen, wie zum Beispiel URu_2Si_2 mit $v \approx 45 \text{ meV \AA}$ [162] oder Cr mit $v \approx 1000 \text{ meV \AA}$ [163], was darauf hindeutet, dass J_{RKKY} bzw. T_{RKKY} in S-Typ- CeCu_2Si_2 kleiner ist. Die Geschwindigkeit der Mode ist demnach auch erheblich kleiner als die Fermi-Geschwindigkeit der schweren Quasiteilchen in CeCu_2Si_2 , $v_F \approx 57 \text{ meV \AA}$ ($1 \text{ meV \AA} = 152 \text{ m/s}$) [114]. Dies lässt auf eine Retardierung der zu der Paramagnonmode führenden Wechselwirkung schließen, was eine Grundvoraussetzung dafür ist, dass Paramagnonen als Kopplungsmechanismus der Supraleitung in Frage kommen. Die Ursache für die Diskrepanz der Reflexintensitäten der beiden Zweige der Dispersionskurve ist ungeklärt.

Dispersive Paramagnon-Moden sind auch im normalleitenden Zustand von S-Typ- CeCu_2Si_2 zu erwarten, allerdings ohne Anregungslücke. Die Impulsabhängigkeit in der Nähe von \vec{Q}_{AF} bei verschiedenen Energieüberträgen wurde daher ebenfalls zum einen bei $T = 0.06 \text{ K}$ und $B = 1.7 \text{ T} \approx B_{c2}$ (Abbildung 6.12), zum anderen bei $T = 1.0 \text{ K} > T_c$ und $B = 0$ (Abbildung 6.13) untersucht. Wie im supraleitenden Zustand wird in beiden Fällen unabhängig davon, ob der normalleitende Zustand durch die Temperatur

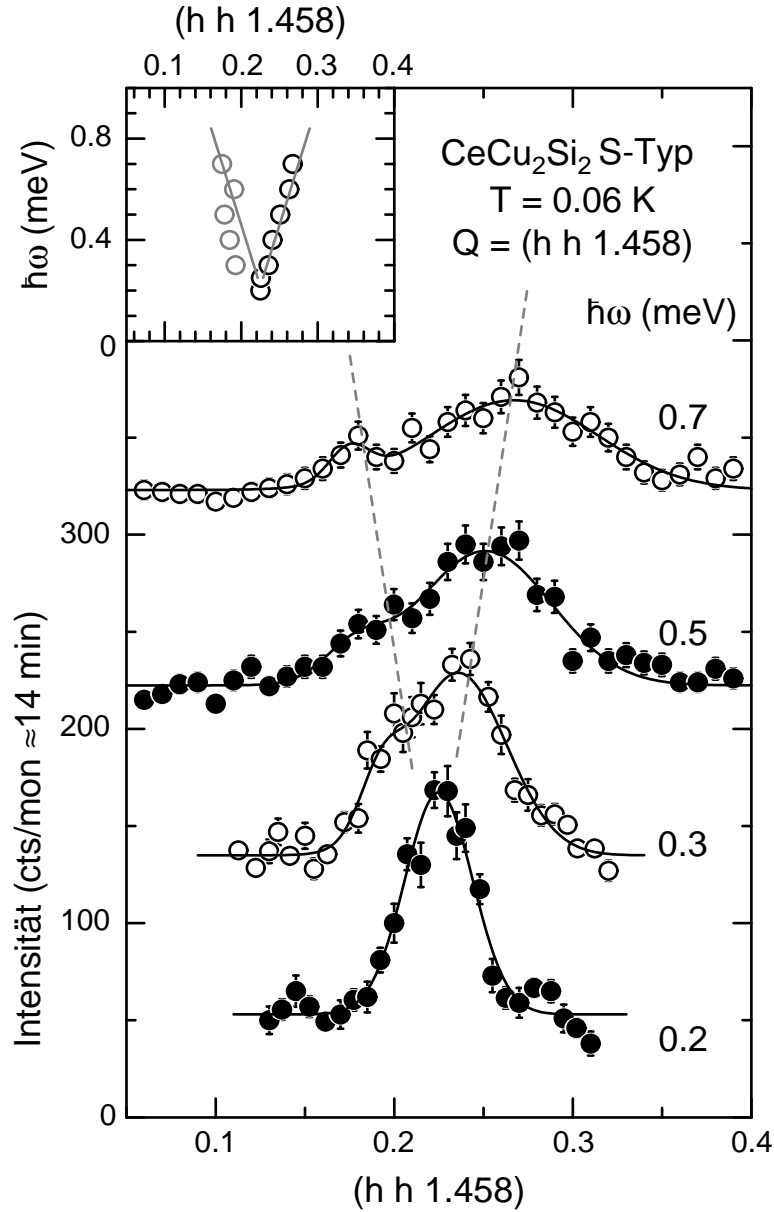


Abbildung 6.11: Impulsabhängigkeit der Paramagnonmode bei verschiedenen Energieüberträgen $\hbar\omega$ im supraleitenden Zustand von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $T = 0.06\text{ K}$ und $B = 0$. Aufgetragen ist die Neutronenstreuintensität bei einer Zählzeit von etwa 14 min pro Punkt über der h -Komponente des Wellenvektors $\vec{Q} = (h\ h\ 1.458)$. Die Scans sind mit steigendem $\hbar\omega$ um jeweils 100 cts/mon gegeneinander verschoben. Durchgezogene Linien stellen Anpassungen zweier Gauß-Funktionen an die Messdaten dar, während die gestrichelten Linien das Aufspalten der Spinanregung mit zunehmendem Energieübertrag verdeutlichen. Das Inset zeigt die Dispersion der Paramagnonmode in der Nähe von \vec{Q}_{AF} bei $T = 0.06\text{ K}$, dargestellt als Energieübertrag $\hbar\omega$ über der h -Komponente von $\vec{Q} = (h\ h\ 1.458)$ der aus den im Hauptbild angegebenen Fits zweier Gauß-Funktionen ermittelten Reflexmaxima. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die globale lineare Anpassung der beiden Dispersionszweige, wodurch sich die Geschwindigkeit der Spinanregung zu $v = (4.44 \pm 0.86)\text{ meV \AA}$ ergibt. Die Ursache für die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Dispersionszweigen ist unklar.

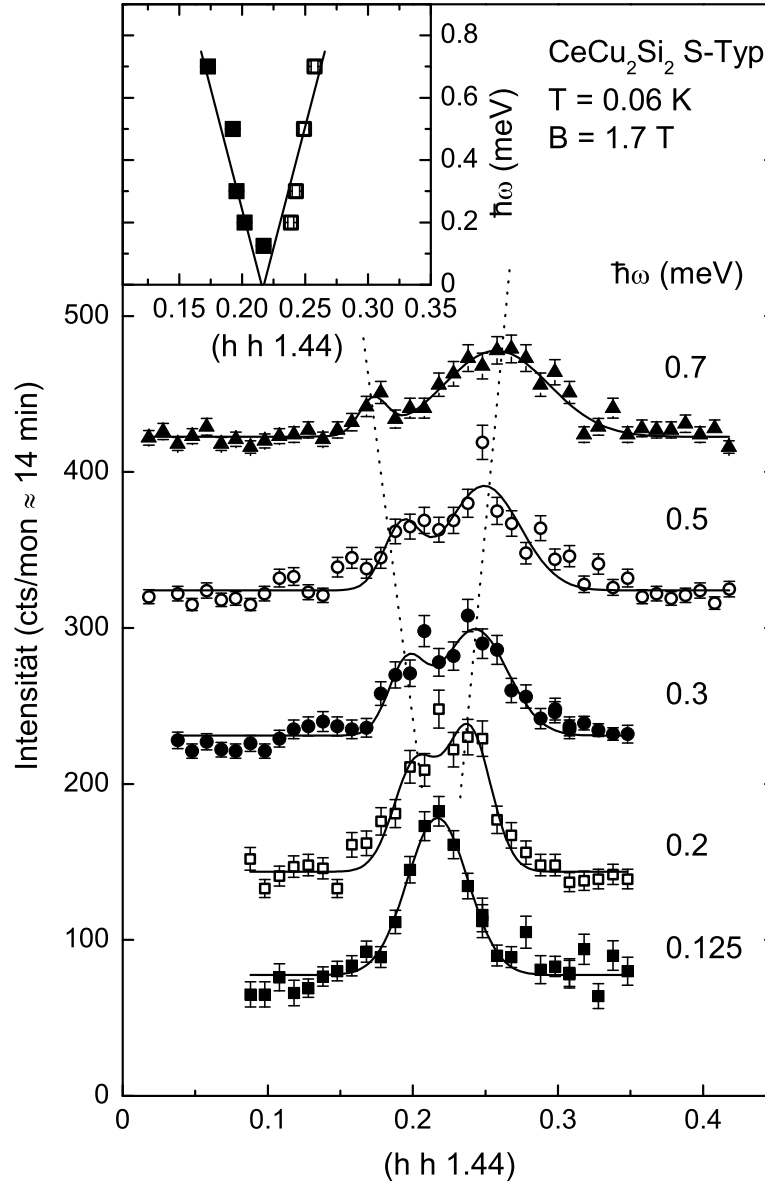


Abbildung 6.12: Impulsabhängigkeit der Paramagnonmode bei verschiedenen Energieüberträgen $\hbar\omega$ im normalleitenden Zustand von CeCu₂Si₂ des S-Typs bei $T = 0.06$ K und $B = 1.7$ T. Aufgetragen ist die Neutronenstreuintensität bei einer Zählzeit von etwa 14 min pro Punkt über der h -Komponente des Wellenvektors $\vec{Q} = (h \ h \ 1.44)$. Die Scans sind mit steigendem $\hbar\omega$ um jeweils 100 cts/mon gegeneinander verschoben. Durchgezogene Linien stellen Anpassungen zweier Gauß-Funktionen an die Messdaten dar, während die gestrichelten Linien das Aufspalten der Mode mit zunehmendem Energieübertrag verdeutlichen. Das Inset zeigt die Dispersion der Paramagnonmode in der Nähe von \vec{Q}_{AF} bei $T = 0.06$ K und $B = 1.7$ T, dargestellt als Energieübertrag $\hbar\omega$ über der h -Komponente von $\vec{Q} = (h \ h \ 1.44)$ der aus den im Hauptbild angegebenen Fits zweier Gauß-Funktionen ermittelten Reflexmaxima. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die globale lineare Anpassung der beiden Dispersionszweige, wodurch sich die Geschwindigkeit der Paramagnonen zu $v = (7.08 \pm 1.86)$ meV Å ergibt. Ähnlich wie im supraleitenden Zustand wird ein Intensitätsunterschied zwischen den beiden Dispersionszweigen beobachtet, dessen Ursache nicht geklärt ist.

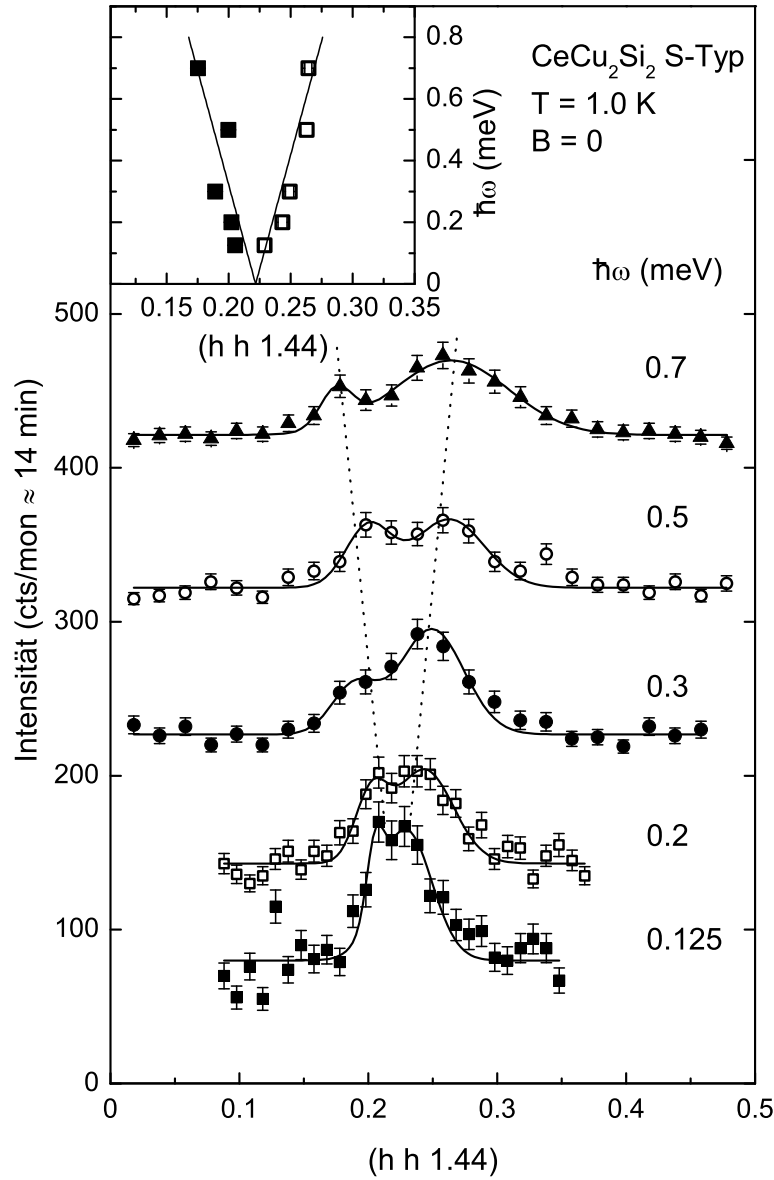


Abbildung 6.13: Impulsabhängigkeit der Paramagnonmode bei verschiedenen Energieüberträgen $\hbar\omega$ im normalleitenden Zustand von CeCu_2Si_2 des S-Typs bei $T = 1.0\text{ K}$ und $B = 0$. Aufgetragen ist die Neutronenstreuintensität bei einer Zählzeit von etwa 14 min pro Punkt über der h -Komponente des Wellenvektors $\vec{Q} = (h\ h\ 1.44)$. Die Scans sind mit steigendem $\hbar\omega$ um jeweils 100 cts/mon gegeneinander verschoben. Durchgezogene Linien stellen Anpassungen zweier Gauß-Funktionen an die Messdaten dar, während die gestrichelten Linien das Aufspalten der Mode mit zunehmendem Energieübertrag verdeutlichen. Das Inset zeigt die Dispersion der Paramagnonmode in der Nähe von \vec{Q}_{AF} bei $T = 1.0\text{ K}$ und $B = 0$, dargestellt als Energieübertrag $\hbar\omega$ über der h -Komponente von $\vec{Q} = (h\ h\ 1.44)$ der aus den im Hauptbild angegebenen Fits zweier Gauß-Funktionen ermittelten Reflexmaxima. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die globale lineare Anpassung der beiden Dispersionszweige, wodurch sich die Geschwindigkeit der Paramagnonen zu $v = (6.75 \pm 1.69)\text{ meV \AA}$ ergibt. Ähnlich wie im supraleitenden Zustand wird ein Intensitätsunterschied zwischen den beiden Dispersionszweigen beobachtet, dessen Ursache nicht geklärt ist.

oder ein Magnetfeld herbeigeführt wird, eine Aufspaltung in zwei Reflexe beobachtet, die mit zunehmendem Energieübertrag ihren Abstand vergrößern, wobei ihre Breite zu- und ihre Intensität abnimmt. Im Gegensatz zum supraleitenden Zustand beginnt die Dispersion bei $\hbar\omega = 0$. Bei $T = 1.0$ K ist die Aufspaltung in zwei Reflexe auch beim niedrigsten gemessenen Energieübertrag $\hbar\omega = 0.125$ meV zu erkennen, während bei $B = 1.7$ T die Auflösung nicht ausreicht, um die Reflexe bei $\hbar\omega = 0.125$ meV zu trennen. Die starke Verbreiterung des Reflexes gegenüber $\hbar\omega = 0$ (nicht gezeigt) ist jedoch ein deutliches Anzeichen dafür, dass der Reflex bei $\hbar\omega = 0.125$ meV ebenfalls aus zwei Gauß-Funktionen zusammengesetzt ist. Für die Geschwindigkeit der Paramagnonmode erhält man durch eine globale lineare Anpassung der beiden Dispersionszweige bei $T = 0.06$ K und $B = 1.7$ T $v = (7.08 \pm 1.86)$ meV Å und bei $T = 1.0$ K und $B = 0$ $v = (6.75 \pm 1.69)$ meV Å. Die Geschwindigkeit im normalleitenden Zustand ist also unabhängig davon, ob der normalleitende Zustand durch $B > B_{c2}$ oder $T > T_c$ erreicht wird, während v im supraleitenden Zustand etwas kleiner ist. Dies erinnert an die Dispersionsrelationen anderer Anregungen, z. B. transversaler elektromagnetischer Wellen in einem Plasma mit oder ohne Energielücke (mE oder oE) [164], wenn gilt:

$$v_{\text{oE}} = \frac{\hbar\omega}{|\vec{k}|} > v_{\text{mE}} = \sqrt{\frac{(\hbar\omega)^2 - (\hbar\omega_{\text{gap}})^2}{(|\vec{k}|)^2}}. \quad (6.8)$$

Das Auftreten einer dispersiven Mode ohne Anregungslücke bei $\vec{Q} \approx \vec{Q}_{\text{AF}}$ im normalleitenden Zustand untermauert das Paramagnonbild für CeCu₂Si₂ des S-Typs.

6.2.4 Vergleich mit anderen Schwere-Fermionen-Supraleitern und Diskussion

Eine Spinresonanz wird im magnetischen Anregungsspektrum verschiedener Supraleiter mit starken elektronischen Korrelationen beobachtet, zum Beispiel in diversen Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern [7, 8, 9, 10] und den Schwere-Fermionen-Supraleitern UPd₂Al₃ [89] und CeCoIn₅ [165]. In allen diesen Systemen werden wie in S-Typ-CeCu₂Si₂ unkonventionelle Kopplungsmechanismen der supraleitenden Cooper-Paare und d-Wellen-Symmetrie der Energielücke diskutiert [132], was zum Teil auch durch Tunnelspektroskopie-Experimente, zum Beispiel an YBCO [166] und UPd₂Al₃ [86], gestützt wird.

Allerdings sollen auch einige Unterschiede, speziell zu den beiden SFS mit Anregungslücke, nicht unerwähnt bleiben. Zunächst ist das Auftreten von Supraleitung in CeCu₂Si₂ stärker durch die Nähe zu einer magnetischen Instabilität geprägt als in den anderen Systemen. CeCu₂Si₂ ähnelt damit eher SFS wie CePd₂Si₂ und CeIn₃ [4], bei denen die Suche nach einer Spinanregungslücke allerdings durch schwierige experimentelle Bedingungen (hohe Drücke in Kombination mit tiefen Temperaturen) ausgesprochen erschwert wird.

In CeCoIn₅, wie auch in den Hochtemperatur-Kuprat-Supraleitern, hat das als Spinresonanz bezeichnete inelastische Signal im magnetischen Anregungsspektrum nahezu Auflösungsbreite und ist scharf abgegrenzt, während das Signal in CeCu₂Si₂ des S-Typs verbreitert ist und eine Intensitätserhöhung noch bei $10\hbar\omega_{\text{gap}}$ nach sich

zieht. In UPd_2Al_3 koexistiert der supraleitende mit einem antiferromagnetisch geordneten Zustand. Diverse Messergebnisse stützen die Theorie einer dualen Natur der drei 5f-Elektronen pro Uran-Ion: Zwei Elektronen befinden sich in stark lokalisierten Zuständen, während das andere mit den Leitungselektronenzuständen hybridisiert und nahezu vollständig delokalisiert ist. Dabei wird die magnetische Ordnung durch die zwei lokalisierten Elektronen und das Schwere-Fermionen-Verhalten durch das itinerante Elektron konstituiert, wobei die Renormierung der Masse hervorgerufen wird durch die Wechselwirkung mit magnetischen Exzitonen, die mit den lokalisierten Elektronen assoziiert sind. Der Austausch magnetischer Exzitonen zwischen den itineranten Elektronen verursacht ebenso das zur Cooper-Paar-Bildung nötige retardierte Potential [167]. Ein ähnlicher Mechanismus wird auch für CeCoIn_5 diskutiert [168]. Die scharfe Spinresonanz wird damit als die Signatur magnetischer Exzitonen gedeutet, wohingegen die Form des inelastischen Signals in S-Typ- CeCu_2Si_2 auf überdämpfte antiferromagnetische Paramagnonen hindeutet, wie in [3] als Kopplungsmechanismus für d-Wellen-Supraleitung in der Nähe einer SDW-Instabilität vorgeschlagen.

Während die Spinanregungslücke in S-Typ- CeCu_2Si_2 an durch die Nesting-Eigenschaften der Fermi-Fläche vorgegebenen inkomensurablen Impulsüberträgen auftritt, wird sie in den SFS UPd_2Al_3 und CeCoIn_5 an kommensurablen Positionen, nämlich $\vec{Q} = (0 \ 0 \ 1/2)$ (UPd_2Al_3) und $\vec{Q} = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (CeCoIn_5), beobachtet. Das hat weitreichende Konsequenzen, wie in [126] ausgeführt wird. Eine Abschätzung der magnetischen Austauschenergie im normal- und supraleitenden Zustand von CeCu_2Si_2 des S-Typs zeigt nämlich, dass der Austauschenergiegewinn signifikant größer als die Kondensationsenergie ist, die im supraleitenden Zustand gewonnen wird. Dies impliziert, dass tatsächlich die magnetischen Fluktuationen den Übergang in den supraleitenden Zustand hervorrufen. Dabei erweist sich, dass durch das Auftreten der Spinanregungslücke am Nesting-Wellenvektor insbesondere der niedrigerenergetische Anteil des Spektrums unterhalb der Anregungslücke zum Austauschenergiegewinn beiträgt, während eine Resonanz oberhalb der Anregungslücke den Energiegewinn eher reduziert.

Die Temperaturabhängigkeit der Spinanregungslücke in UPd_2Al_3 folgt, wie auch in CeCu_2Si_2 des S-Typs, der in der BCS-Theorie erwarteten Form. In CeCoIn_5 ist das nicht der Fall.

In UPd_2Al_3 wird, ähnlich wie in S-Typ- CeCu_2Si_2 , eine von der Spinresonanz ausgehende dispersive Mode beobachtet [89]. Die Hoch- T_c -Kuprat-Supraleiter zeigen dagegen eine als sanduhrförmig bezeichnete Dispersion [169, 170].

In CeCoIn_5 wird die Spinresonanz bei Anlegen eines Magnetfelds in der Basalebene zu niedrigeren Energien verschoben und verbreitert sich mit steigendem Feld [171]. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch UPd_2Al_3 , wenn ein Magnetfeld parallel zur \vec{b} -Achse angelegt wird [172]. Die Magnetfeldabhängigkeit der Energielücke kann mit einem linearen oder quadratischen Verhalten angepasst werden. Leider wird die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der Spinanregung in S-Typ- CeCu_2Si_2 beträchtlich durch die kleine Energielücke erschwert. Es ist zu vermuten, dass dadurch schon bei kleinen Feldern die Separation des inelastischen vom quasielastischen Signal nahezu unmöglich ist. Messungen sind daher vorerst nicht geplant.

Die Beobachtung einer Spinanregung oder Spinresonanz am antiferromagnetischen

Wellenvektor \vec{Q}_{AF} im supraleitenden Zustand impliziert aufgrund der Abhängigkeit des Imaginärteils der dynamischen magnetischen Suszeptibilität von dem im Rahmen der BCS-Theorie eingeführten Kohärenzfaktor einen Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters der Supraleitung in der ersten Brillouin-Zone. Das bedeutet, dass die Energielücke des supraleitenden Zustands auf der Fermi-Fläche ebenfalls ihr Vorzeichen bei Translation um \vec{Q}_{AF} ändert, also $\Delta_{\vec{k}+\vec{Q}_{\text{AF}}} = -\Delta_{\vec{k}}$. Daraus folgt $\Delta_{\vec{k}} = \Delta_0 \cos \vartheta$ und demnach eine Energielücke mit linienförmigen Nullstellen an den Grenzen der antiferromagnetischen Brillouin-Zone [87, 173]. In [168] wird die dynamische Suszeptibilität in S-Typ-CeCu₂Si₂ theoretisch analysiert. Es kann gezeigt werden, dass eine Spinanregungslücke bei \vec{Q}_{AF} entsteht, wobei die Suszeptibilität nur dann im supraleitenden Zustand größer als im normalleitenden Zustand ist, wenn die Energielücke als $\Delta_{\vec{k}} = \Delta_0(\cos(k_x a) - \cos(k_y a))$ ausgedrückt werden kann, also $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie hat. Bei s-Wellen-Symmetrie ist demnach kein inelastisches Signal zu erwarten. In diesem Modell ist, wie in unseren Experimenten an S-Typ-CeCu₂Si₂ beobachtet, die Dispersion der Anregung in a -Richtung stark ausgeprägt, während sie in c -Richtung fast flach ist.

Im Gegensatz zu der in [168] durchgeführten Analyse, die darauf hindeutet, dass in Schwere-Fermionen- und Hoch- T_c -Kuprat-Supraleitern die gleiche Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung vorliegt und sich in beiden Fällen eine eher zweidimensionale Energielücke mit $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie ausbildet, wird in [174] auf die Unterschiede zwischen SFS und Kupraten hingewiesen. Zum einen sind die Kuprat-Supraleiter im normalleitenden Zustand keine guten Metalle. Zum anderen ist die Voraussetzung für Hoch- T_c -Supraleitung in den Kupraten die Existenz der CuO₂-Ebenen, und die damit in Zusammenhang stehende Physik ist zweidimensional, während die Physik der SFS durch dreidimensionales Verhalten bestimmt ist. Es wird die Ansicht vertreten, dass aufgrund dessen keine Analogie zwischen SFS und Hoch- T_c -Kupraten gezogen werden kann, da durch die Dreidimensionalität der Fermi-Fläche die im supraleitenden Zustand beobachtete Anregung zu schwach wäre, wenn man annimmt, dass sie durch ein magnetisches Exziton verursacht wird. Stattdessen wird postuliert, dass die Resonanz von einer magnonenartigen Anregung der f-Elektronen herrührt, die aufgrund der Abnahme ihrer Zerfallsrate nur unterhalb T_c sichtbar ist. Das heißt, bei $T > T_c$ sind die Magnonen durch Hybridisierung zwischen f- und Leitungselektronen überdämpft, während bei $T < T_c$ die Dämpfung verschwindet. Das Magnon-Szenario erfordert keine bestimmte Symmetrie der supraleitenden Energielücke.

6.3 Zusammenfassung und Phasendiagramm

An einem 2.03 g schweren Einkristall von CeCu₂Si₂ des S-Typs wurden Messungen der spezifischen Wärme und inelastische Neutronenstreuexperimente durchgeführt.

Die spezifische Wärme zeigt von $T = 0.9$ K bis 2.0 K das in der Nähe eines QKP mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen erwartete NFF-Verhalten. In überkritischen Feldern $B \geq 2.0$ T geht $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei tiefen Temperaturen zur im Rahmen der LFF-Theorie erwarteten konstanten Temperaturabhängigkeit über, wie auch in [122] berichtet wird. Für $B \leq 1.5$ T, also $B < B_{c2}(T = 0)$, zeigt die spezifische

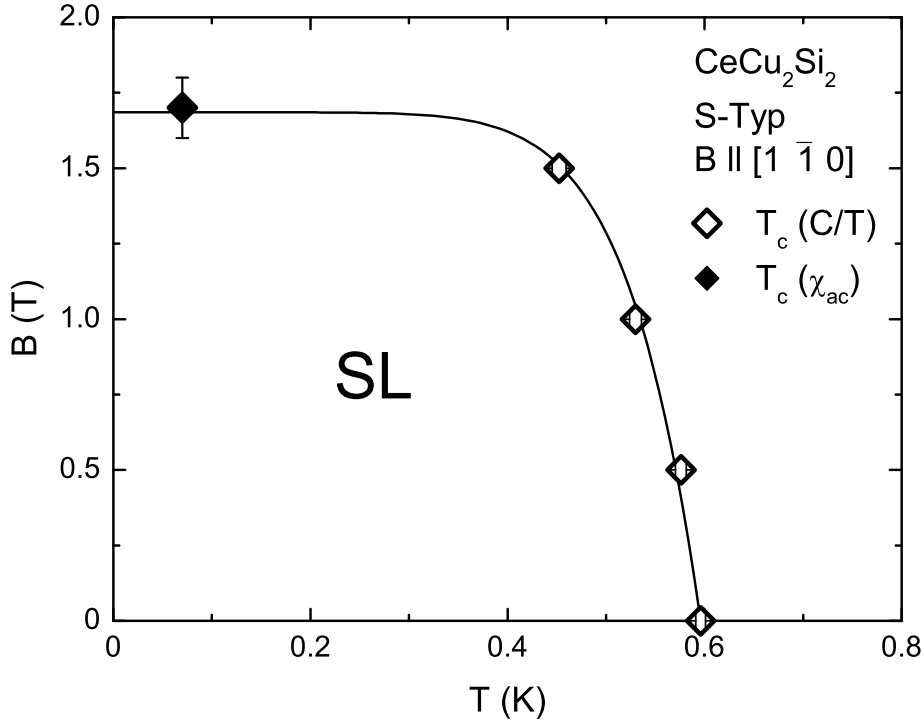


Abbildung 6.14: B - T -Phasendiagramm von CeCu_2Si_2 des S-Typs, bestimmt durch Messungen der spezifischen Wärme bei $B \parallel [1 \bar{1} 0]$. Die Phasenübergangstemperaturen werden mittels Entropiebalance bestimmt. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Anpassung der Phasengrenze gemäß Gleichung 5.14 unter Berücksichtigung des Resultats von Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen (Abbildung 4.6). Daraus folgt $B_{c2}(T = 0) = 1.69 \text{ T}$.

Wärme einen λ -förmigen Übergang zweiter Ordnung in die supraleitende Phase, der wahrscheinlich aufgrund leichter Probeninhomogenitäten eine kleine Schulter aufweist.

Fits von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im Temperaturbereich von etwa 0.05 K bis jeweils $T_c/2$ deuten bei $B = 0.5 \text{ T}$ und 1.0 T auf d-Wellen-Symmetrie der Energielücke der Supraleitung hin, während die Messdaten bei $B = 0$ nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich die für d-Wellen-Supraleitung typische Temperaturabhängigkeit aufweisen. Messungen der spezifischen Wärme legen demnach keine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich der Symmetrie der Energielücke im supraleitenden Zustand nahe.

Bei $B = 1.5 \text{ T}$ und 2.0 T , also in der Nähe von B_{c2} , lässt sich der erhöhte Einfluss kritischer Fluktuationen beobachten.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Wärme an CeCu_2Si_2 des S-Typs sind im B - T -Phasendiagramm (Abbildung 6.14) und in Tabelle A.3 im Anhang A zusammengefasst. Unter Berücksichtigung des Resultats der Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen (Abbildung 4.6) kann die Phasengrenzlinie durch Gleichung 5.14 angepasst werden. Dabei gilt $B_{c2}(T = 0) = (1.69 \pm 0.05) \text{ T}$ und $n = 8.21 \pm 0.79$. Der Anstieg der B_{c2} -Kurve bei $T = T_c(B = 0)$ beträgt für CeCu_2Si_2 des S-Typs

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c(B=0)} = -\frac{nB_{c2}(T=0)}{T_c(B=0)} = (-23.3 \pm 3.1) \text{ T/K} \quad (6.9)$$

und ist damit deutlich größer als im A/S-Typ (-6.1 T/K), was eine größere Quasiteil-

chenmasse im S-Typ impliziert. Hierbei könnte es allerdings auch eine Rolle spielen, dass im S-Typ, anders als im A/S-Typ, der Übergang zum supraleitenden Zustand nicht aus einer langreichweitig geordneten Phase erfolgt.

Inelastische Neutronenstreuexperimente an CeCu_2Si_2 des S-Typs liefern starke Hinweise darauf, dass die Supraleitung durch Paramagnonen vermittelt wird, analog zur Beschreibung in [3]. Energiescans bei \vec{Q}_{AF} zeigen im supraleitenden Zustand ein inelastisches Signal, also eine Spinanregungslücke in der Größe der Quasiteilchenanregungslücke der Supraleitung, während im normalleitenden Zustand, der sowohl bei $T > T_c$, als auch bei $B > B_{c2}$ erreicht werden kann, das Signal quasielastisch ist. Die Temperaturabhängigkeit der Spinanregungslücke weist den im Rahmen der BCS-Theorie berechneten Verlauf der Quasiteilchenanregungslücke auf, das heißt, magnetische und elektronische Energieskalen sind äquivalent. Die quasielastische Linienbreite im Normalzustand von S-Typ- CeCu_2Si_2 bei $B = 1.7 \text{ T}$ zeigt ein „slowing down“ bei Verminderung der Temperatur. Dabei wird die für konventionelle QKP mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen erwartete $T^{3/2}$ -Abhängigkeit der Linienbreite beobachtet. Die Lebensdauer der kritischen Spinfluktuationen bleibt allerdings auch für $T \rightarrow 0$ endlich, da der QKP nicht erreicht wird. Sowohl im supraleitenden als auch im normalleitenden Zustand ist \vec{Q}_{AF} der Ausgangspunkt einer dispersiven Mode, im supraleitenden Zustand mit, im normalleitenden Zustand ohne Anregungslücke. Alle diese Beobachtungen werden im Rahmen des Paramagnonbildes erwartet, deuten also auf durch magnetische Fluktuationen vermittelte Supraleitung hin. Dies impliziert einen anisotropen Paarzustand gerader Parität [2]. Außerdem deutet die Existenz einer Spinanregungslücke auf einen Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters auf der Fermi-Fläche und damit auf d-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung hin.

CeCu_2Si_2 des S-Typs ist der erste Supraleiter, in dem die Paramagnonentheorie von Scalapino *et al.* durch eine Untersuchung des magnetischen Anregungsspektrums experimentell gestützt werden kann.

7 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$

Substitution von Si- mit isoelektronischen Ge-Atomen führt in CeCu_2Si_2 durch Aufweitung des Kristallgitters zu sukzessiver Unterdrückung der Supraleitung und Stabilisierung der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung [175]. Wie aus dem in Abschnitt 4.2 gezeigten T - x -Phasendiagramm (Abbildung 4.8) zu entnehmen, weist $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ ähnliche Übergangstemperaturen T_c und T_N auf wie der A/S-Typ des reinen Systems. Bei $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ ist T_N gegenüber der Substitution mit 2 % Ge erhöht und T_c abgesenkt. Cu-NQR-Messungen an Polykristallen von 2 % Ge-substituiertem CeCu_2Si_2 [131] und μSR -Messungen an Polykristallen von 10 % Ge-substituiertem CeCu_2Si_2 [134, 135] legen Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus nahe. Durch Messungen der spezifischen Wärme, der Wechselfeldsuszeptibilität und elastische Neutronenstreuexperimente sollte diese Vermutung überprüft werden [176].

7.1 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$

Alle Messungen wurden an einem $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ -Einkristall der Masse $m = 0.75$ g durchgeführt. Magnetfelder wurden parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung angelegt.

7.1.1 Spezifische Wärme

Messungen der Wärmekapazität für $T \leq 2.0$ K und $B \leq 8.0$ T (Abbildung 7.1), bei denen die Probenplattform mit Hilfe eines etwa 2.5 cm langen, 0.025 mm dicken Golddrahts leicht an den Silberring angekoppelt war, weisen für $B \leq 1.0$ T zwei Phasenübergänge auf: Einen Übergang zweiter Ordnung in die magnetisch geordnete Phase und, bei tieferen Temperaturen, einen Übergang in die supraleitende Phase. Dessen annähernd symmetrische Form legt nahe, dass es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Bei $B = 2.0$ T und 8.0 T ist jeweils nur noch der Übergang in die magnetisch geordnete Phase zu beobachten. Während sich T_N bis $B \leq 2.0$ T nur wenig verschiebt und erst die Messung bei 8.0 T ein verbreitertes Maximum bei einer deutlich kleineren Temperatur zeigt, wird T_c mit steigendem Magnetfeld stärker unterdrückt. Die Entropie, die gemäß Gleichung 5.7 aus der zu $T \rightarrow 0$ extrapolierten spezifischen Wärme berechnet wird, ist im supraleitenden Zustand kleiner als im normalleitenden Zustand und erreicht den bei $B = 2.0$ T vorliegenden Wert jeweils bei $T \approx T_c(B)$.

Die Änderung der spezifischen Wärme bei T_N , normiert auf die zu T_N extrapolierte

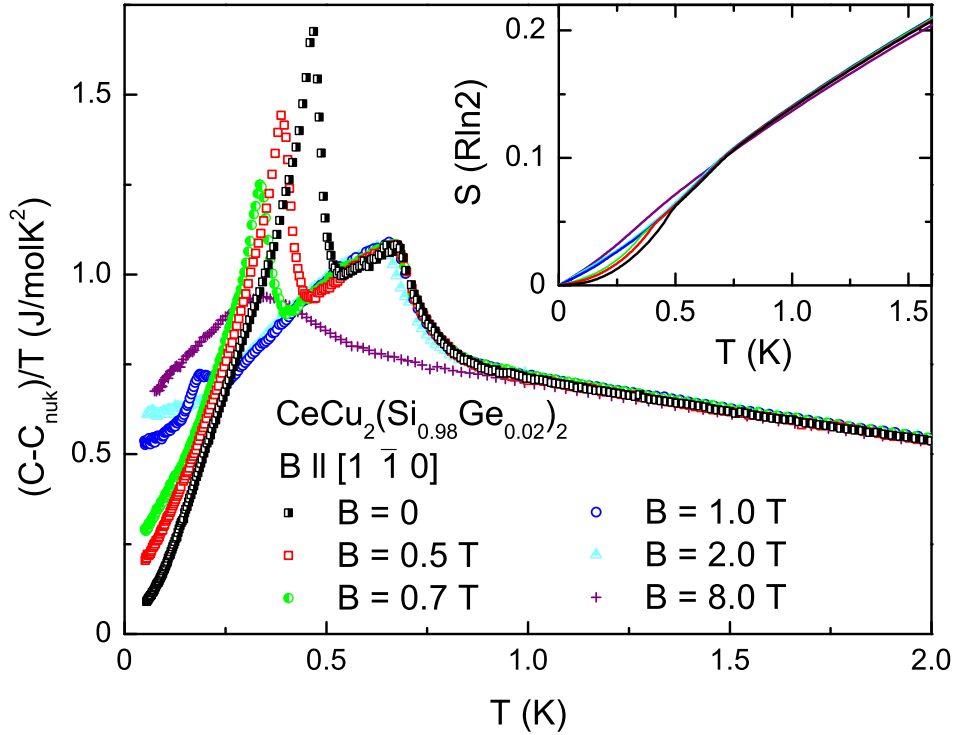


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Für $B \leq 1.0$ T existieren zwei Phasenübergänge, nämlich der Übergang in die magnetisch geordnete Phase und der Übergang in die supraleitende Phase, wobei $T_c < T_N$ gilt. Bei $B \geq 2.0$ T wird nur noch der Übergang in die magnetisch geordnete Phase beobachtet. T_c wird mit steigendem Magnetfeld stark unterdrückt, während T_N zunächst fast konstant bleibt und sich nur bei $B = 8.0$ T signifikant ändert. Das Inset zeigt die aus der Extrapolation zu $T \rightarrow 0$ der im Hauptbild zu sehenden Messdaten berechnete Entropie S , wobei die gleiche Farbkodierung wie im Hauptbild verwendet wurde.

spezifische Wärme des paramagnetischen Zustands, beträgt bei $B = 0$:

$$\frac{C(T_N) - \gamma_n(T_N)T_N}{\gamma_n(T_N)T_N} = 0.43 \pm 0.02 \quad (7.1)$$

und ist im Rahmen des Fehlers so groß wie im A/S-Typ und etwas kleiner als im A-Typ, was auf ein magnetisches Moment von ähnlicher Größe wie im A/S-Typ hindeutet.

Bei Temperaturen $0.9 \text{ K} \leq T \leq 2.0 \text{ K}$ wird das auch im A/S- und S-Typ belegte NFF-Verhalten für dreidimensionale antiferromagnetische Fluktuationen in der Nähe eines SDW-QKP, $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$, beobachtet, wie in Abbildung 7.2 durch die Auftragung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ in Abhängigkeit von \sqrt{T} gut zu erkennen ist. Dabei sind γ_0^* und a in allen Magnetfeldern $B \leq 2.0$ T gleich und betragen $\gamma_0^* = (1.138 \pm 0.005) \text{ J/mol K}^2$ bzw. $a = (0.420 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^{5/2}$, genau wie auch im reinen CeCu_2Si_2 des A/S-Typs. Bei 8.0 T sind γ_0^* mit $(1.104 \pm 0.003) \text{ J/mol K}^2$ und a mit $(0.403 \pm 0.002) \text{ J/mol K}^{5/2}$ etwas kleiner.

Des Weiteren zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 8.0$ T ein breites Maximum am Phasenübergang in den magnetisch geordneten Zustand. Wie in Abbildung 7.3, in der die

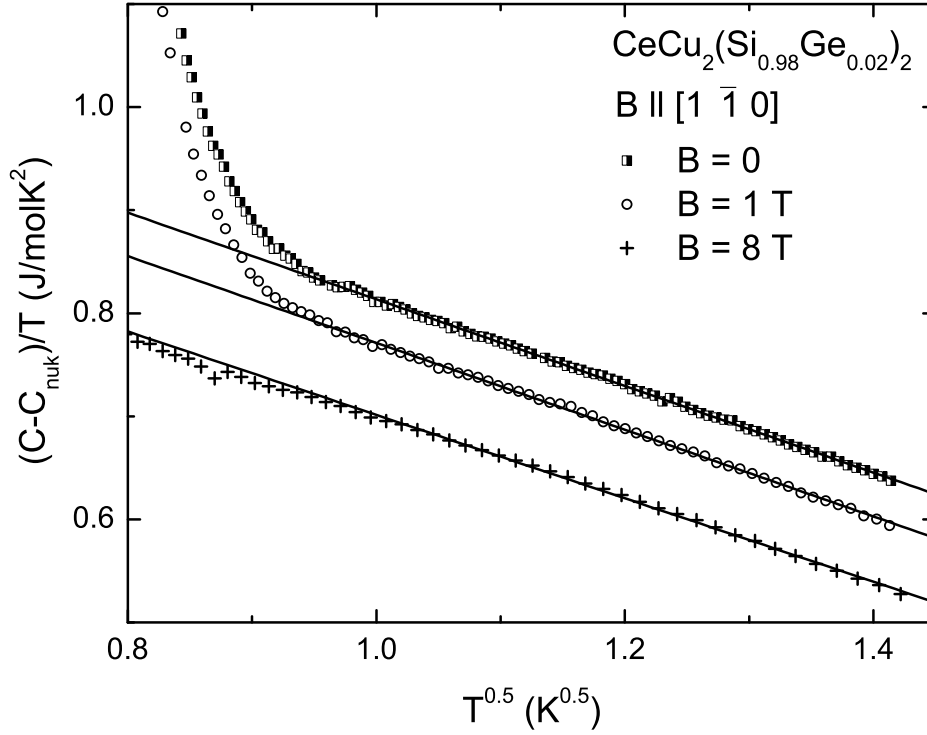


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern, aufgetragen als $(C - C_{\text{nuk}})/T$ in Abhängigkeit von \sqrt{T} im Temperaturbereich $0.64 \text{ K} \leq T \leq 2.0 \text{ K}$. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Kurven für $B = 0$ und 1.0 T um 0.1 J/mol K^2 bzw. 0.05 J/mol K^2 verschoben. $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 0.5 \text{ T}$, 0.7 T und 2.0 T verläuft im gezeigten Temperaturbereich analog zu den Kurven für $B = 0$ und 1.0 T . Durchgezogene Linien stellen Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ im Temperaturbereich $0.9 \text{ K} \leq T \leq 2.0 \text{ K}$ dar, wobei in allen Magnetfeldern $B \leq 2.0 \text{ T}$ $\gamma_0^* = (1.138 \pm 0.005) \text{ J/mol K}^2$ und $a = (0.420 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^{5/2}$ gilt. Für $B = 8.0 \text{ T}$ sind γ_0^* und a etwas kleiner.

durch T dividierte spezifische Wärme für $T \leq 0.5 \text{ K}$ aufgetragen ist, zu sehen, scheint $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei Temperaturen unterhalb dieses Maximums linear von der Temperatur abzuhängen, ähnlich wie schon am A-Typ bei $T_{\text{LI}} < T < T_{\text{N}}$ zu beobachten (siehe Abbildung 5.2). Ein Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung wird im zugänglichen Temperaturbereich $T > 0.05 \text{ K}$ nicht detektiert.

Der Tieftemperaturverlauf von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 2.0 \text{ T}$ ähnelt dem im A/S-Typ beobachteten: Von tiefsten Temperaturen bis $T \approx 0.2 \text{ K}$ lässt sich an $(C - C_{\text{nuk}})/T$ die auch aus dem A-Typ für die SDW-Ordnung bekannte Fitfunktion $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$ anpassen. Dann folgt eine s-förmige Anomalie, oberhalb derer $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nicht mehr zu T^2 proportional ist. Aus einem Vergleich mit dem A/S-Typ und den in Abschnitt 7.1.2 präsentierten Neutronenstreudaten kann geschlussfolgert werden, dass diese Anomalie offenbar den Lock-in-Übergang markiert. Als T_{LI} wird der Wendepunkt festgelegt, der sich bei $T \approx 0.27 \text{ K}$ befindet. Auch bei $B = 1.0 \text{ T}$ wird eine ähnliche Anomalie bei $T \approx 0.28 \text{ K}$ beobachtet.

Aus der Auswertung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B < B_{c2}$ und tiefen Temperaturen werden wiederum Aussagen über die Ordnungsparametersymmetrie im supra-

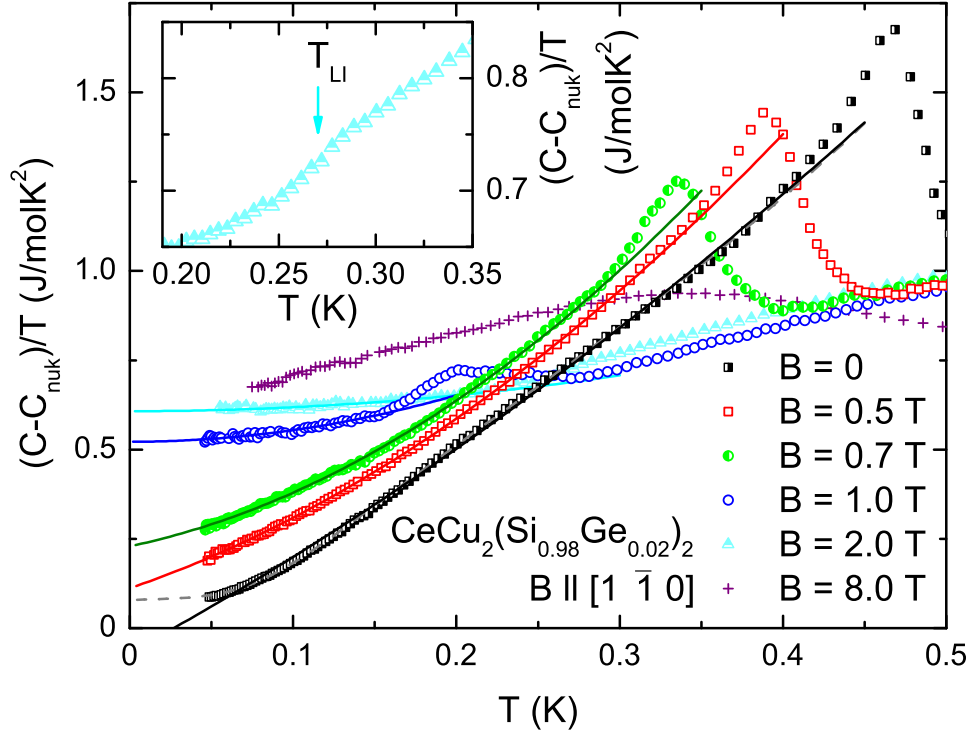


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern im Temperaturbereich $T \leq 0.5$ K. Durchgezogene Linien zeigen die im Text beschriebenen Fits der Daten von Minimaltemperatur bis $T \leq T_c/2$. Dabei wird an die bei $B < B_{c2}$ durchgeführten Messungen der Ausdruck $(C - C_{\text{nuk}})/T = C_s/T + \gamma_0 + \zeta T^2$ angepasst, wobei $C_s/T = \psi T$, wie für d-Wellen-Supraleitung erwartet. Bei $B = 0$ liefert $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$ insbesondere bei tiefen Temperaturen bessere Ergebnisse, wie die mit einer gestrichelten grauen Linie dargestellte Anpassung an C/T bei $B = 0$ zeigt. Bei $B = 2.0$ T gilt für $T \leq 0.2$ K $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2$. Im Inset ist ein Ausschnitt der Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 2.0$ T dargestellt. Der Pfeil kennzeichnet den Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der SDW, wobei $T_{\text{LI}} = 0.27$ K der Temperatur entspricht, bei der die erste Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ nach T maximal ist.

leitenden Zustand erhofft. Als Fitfunktion wird für $B \leq 1.0$ T Gleichung 5.9, also $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0 + \zeta T^2 + C_s/T$, verwendet. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie in CeCu_2Si_2 des S-Typs: Im angelegten Magnetfeld erzielt man mit einer linearen Temperaturabhängigkeit für C_s/T , $C_s/T = \psi T$, die besten Fitergebnisse für den Temperaturbereich $T \leq T_c/2$ und darüber hinaus, während im Nullfeld für eine geschlossene Beschreibung bis $T \approx 0.35$ K eher eine exponentielle Abhängigkeit gemäß $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$ für C_s/T anzusetzen ist. Dann ist allerdings auch der Beitrag ζT^2 stark erhöht.

Es können die gleichen Überlegungen wie im A/S- und im S-Typ angestellt werden, wie in Abbildung 7.4 dargestellt: C/T bei $B = 0$ kann auch in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ gemäß $C/T = \gamma_0 + \psi T$ angepasst werden, allerdings nur bei $0.1 \text{ K} < T < 0.35 \text{ K}$, was auf $\gamma_0 < 0$ führt. Von 0.05 K bis etwa 0.17 K wird mit $C/T = \tilde{\zeta} T^2$ eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Fit erreicht, bis etwa 0.13 K auch mit ei-

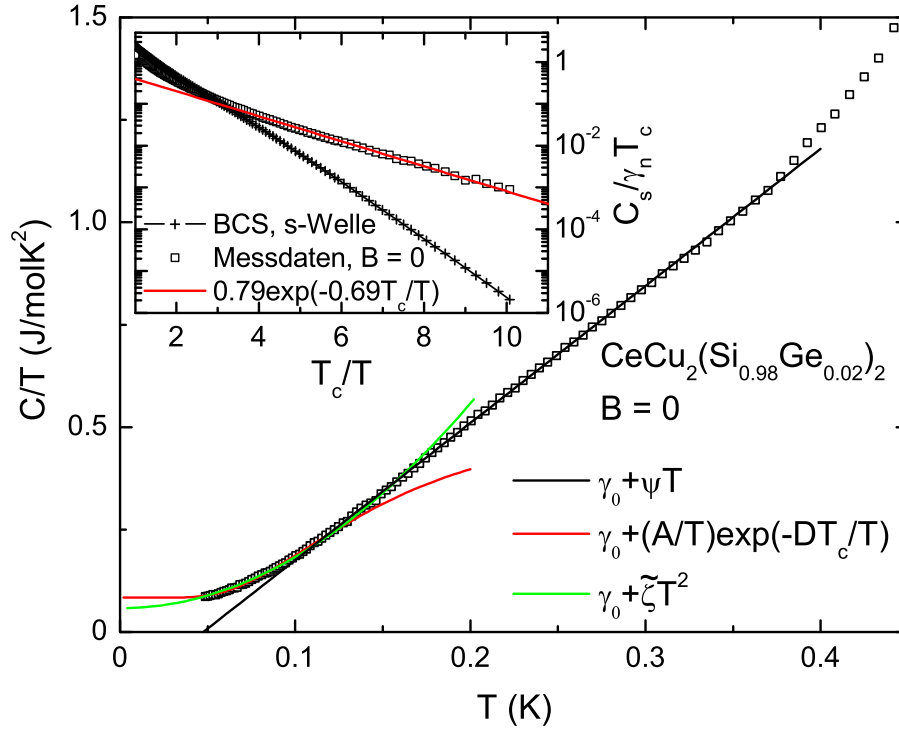


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei $B = 0$ im Temperaturbereich $T \leq 0.45$ K. Die schwarze Linie entspricht einer Anpassung von $C/T = \gamma_0 + \psi T$, die im Temperaturbereich $0.1 \text{ K} < T < 0.35 \text{ K}$ eine gute Beschreibung der Messdaten liefert. Der Temperaturbereich $T < 0.17 \text{ K}$ kann mit $C/T = \gamma_0 + \tilde{\zeta} T^2$ (grüne Linie), für $T < 0.13 \text{ K}$ auch durch $C/T = \gamma_0 + A/T \exp(-DT_c/T)$ (rote Linie) angepasst werden, wobei die T^2 -Abhängigkeit die Messdaten besser wiedergibt. Das Inset zeigt einen Vergleich der spezifischen Wärme $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$ bei $B = 0$ in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ zur im Rahmen der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung berechneten Wärmekapazität gemäß [142], beide normiert auf die zu T_c extrapolierte spezifische Wärme des Normalzustands, $\gamma_n T_c$, und aufgetragen über T_c/T . Die rote Linie stellt den angegebenen exponentiellen Fit im Bereich $4 \leq T_c/T \leq 10$ dar, der mit dem im Hauptbild gezeigten identisch ist.

ner exponentiellen Abhängigkeit $C/T = A/T \exp(-DT_c/T)$. Dabei herrscht allerdings eine deutliche Diskrepanz zu den quantitativen Voraussagen der BCS-Theorie für s-Wellen-Supraleitung, wie im Inset zu Abbildung 7.4 verdeutlicht. Aufgetragen sind dort $C_s = C_{\text{gemessen}} - \gamma_0 T$, normiert auf die zu T_c extrapolierte spezifische Wärme des paramagnetischen Zustands, $\gamma_n T_c$, sowie $C_s/\gamma_n T_c$ wie von Ferrell in [142] für s-Wellen-Supraleitung im Rahmen der BCS-Theorie berechnet, über T_c/T . Für γ_0 wird der in Tabelle 7.1 aufgeführte Wert eingesetzt. Der für $4 \leq T_c/T \leq 10$ durchgeführte exponentielle Fit gemäß $C_s/\gamma_n T_c = \tilde{A} \exp(-DT_c/T)$, der zu dem im Hauptbild eingezeichneten äquivalent ist, führt mit $\tilde{A} = (0.79 \pm 0.03)$ und $D = (0.69 \pm 0.01)$ auf signifikant kleinere Werte als die im Rahmen der BCS-Theorie berechneten 8.5 bzw. 1.44.

Das Verhältnis der mit dem Übergang in den supraleitenden Zustand assoziierten Änderung der spezifischen Wärme bei T_c zur zu T_c extrapolierten spezifischen Wärme

Tabelle 7.1: Fitparameter für die durch die Temperatur dividierte spezifische Wärme von $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ gemäß Gleichung 5.9, wobei $C_s/T = \psi T$. Bei $B = 0$ wird für C_s/T auch Gleichung 5.10 verwendet. Der Anpassungsbereich erstreckt sich jeweils von tiefsten gemessenen Temperaturen bis $T_c/2$. Bei $B = 2.0$ T wird der Temperaturbereich $T \leq 0.2$ K gefittet, und es gilt $C_s/T = 0$.

B (T)	γ_0 (J/mol K ²)	ζ (J/mol K ⁴)	A (J/mol K)	D
0	0.079 ± 0.001	4.844 ± 0.070	0.416 ± 0.011	0.884 ± 0.004

B (T)	γ_0 (J/mol K ²)	ζ (J/mol K ⁴)	ψ (J/mol K ³)
0	-0.068 ± 0.005	1.785 ± 0.175	2.495 ± 0.068
0.5	0.112 ± 0.002	4.017 ± 0.065	1.573 ± 0.022
0.7	0.229 ± 0.004	5.372 ± 0.229	0.965 ± 0.061
1.0	0.522 ± 0.001	3.255 ± 0.111	≈ 0
2.0	0.607 ± 0.001	1.113 ± 0.050	–

des paramagnetischen Zustands beträgt bei $B = 0$:

$$\frac{C(T_c) - \gamma_0 T_c - \gamma_n(T_c) T_c}{\gamma_n(T_c) T_c} = 1.06 \pm 0.05, \quad (7.2)$$

ist also genauso groß wie im S-Typ des reinen $CeCu_2Si_2$ und damit deutlich kleiner als der BCS-Wert 1.43.

Diskussion der Fitparameter

Zur Anpassung der Tieftemperaturabhängigkeit der durch T dividierten spezifischen Wärme von $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ bei $B \leq 1.0$ T wird die Funktion $(C - C_{nuk})/T = C_s/T + \gamma_0 + \zeta T^2$ verwendet, wobei $C_s/T = \psi T$ bzw. bei $B = 0$ ebenso $C_s/T = A/T \exp(-DT_c/T)$ gilt. Die Fits werden von tiefsten gemessenen Temperaturen bis $T_c/2$ durchgeführt, beschreiben die Messdaten aber jeweils bis $T \lesssim T_c$. Bei $B = 2.0$ T $> B_{c2}$ gilt $C_s = 0$, und der Fit erstreckt sich bis $T \approx 0.2$ K. Diese Anpassungen entsprechen den in Abbildung 7.3 gezeigten. Wie schon in $CeCu_2Si_2$ des A/S- und des S-Typs erscheint es auch für $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ zumindest bei $B = 0$ plausibler, dass bei $T \lesssim T_c$ eine lineare Temperaturabhängigkeit von C/T vorliegt, die für tiefe Temperaturen in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht.

Die Fitparameter sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Da die Zustandsdichte normalleitender Elektronen an der Fermi-Kante durch Anregungen im Vortexkern mit steigendem Magnetfeld zunimmt, wird γ_0 , wie erwartet, mit steigendem B größer. Die für d-Wellen-Supraleitung bestehende Proportionalität $\gamma_0(B) - \gamma_0(0) \propto (B/B_{c2})^\beta$ mit $\beta \approx 0.5$ wird, wie in reinem $CeCu_2Si_2$, nicht beobachtet. Bei $B = 0$ führt die Anpassung der linearen Temperaturabhängigkeit für C_s/T auf ein unphysikalisches $\gamma_0 < 0$, da durch diesen Fit wie schon in $CeCu_2Si_2$ des S-Typs die Messdaten bei tiefen Temperaturen nur ungenügend beschrieben werden. Es lässt sich darüber spekulieren, ob

sich im Magnetfeld ebenso wie bei $B = 0$ ein Abknicken von $(C - C_{\text{nuk}})/T$, also ein Übergang von $C_s/T \propto T$ zu $C_s/T \propto T^2$, jedoch im unzugänglichen Temperaturbereich $T < 0.05 \text{ K}$, beobachten ließe. Generell ergeben sich im Gegensatz zu CeCu_2Si_2 des A/S-Typs bei $B = 0$ und 0.5 T sehr kleine Werte für γ_0 , das heißt, die Zustandsdichte nicht an der Supraleitung beteiligter Elektronen ist klein.

Der Vorfaktor des $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T^2$ -Terms, ζ , entspricht dem durch die antiferromagnetische SDW und Wechselwirkungen zwischen den Vortices hervorgerufenen Anteil der durch T dividierten spezifischen Wärme. Wie später durch Neutronenstreuungen gezeigt, verschwindet die magnetische Intensität in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei $T < T_N$ nie vollständig. Daher ist mit der Existenz eines kleinen SDW-Beitrags zu $(C - C_{\text{nuk}})/T$ zu rechnen, der in erster Näherung bei kleinen Magnetfeldern feldunabhängig sein sollte, während der Vortexbeitrag mit steigendem Magnetfeld zunimmt. Bei $B = 2.0 \text{ T}$, also bei $B > B_{c2}$, tragen nur Spinwellen zu $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei. Dementsprechend ist ζ genauso groß wie in CeCu_2Si_2 des A-Typs. Bei $B = 0$ sollten der SDW-Beitrag sehr klein und der Beitrag durch Wechselwirkungen zwischen Vortices null sein. Dennoch ist ζ bei Anwendung des linearen Fits für C_s/T größer als bei $B = 2.0 \text{ T}$ oder im A-Typ, was wieder dafür spricht, dass bei $T \ll T_c$ C_s/T einen zu T^2 proportionalen Anteil aufweist. Der stark erhöhte Wert für ζ bei Anwendung des exponentiellen Fits für C_s/T bei $B = 0$ und der relativ niedrige Betrag von ζ bei $B = 1.0 \text{ T}$, wenn Temperaturen $T \ll T_c$ außerhalb des Anpassungsbereichs liegen, unterstützt diese Deutung.

Der Vorfaktor des mit d-Wellen-Supraleitung assoziierten Terms $C_s/T \propto T$, ψ , wird, wie zu erwarten, unter Zunahme des Magnetfelds kleiner.

Die Analyse der spezifischen Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ ergibt wie in reinem CeCu_2Si_2 kein konsistentes Bild den Ordnungsparameter der Supraleitung betreffend. Insbesondere bei $B = 0$ gelingt es nicht, C_s/T über den gesamten Temperaturbereich $T \leq T_c/2$ überzeugend entweder mit einer bestimmten Potenzfunktion T^n zu fitten, wobei n über den gesamten Temperaturbereich konstant ist, oder eine exponentielle Temperaturabhängigkeit anzupassen. Wiederum deuten die Fitergebnisse darauf hin, dass bei $T \lesssim T_c$ C_s/T etwa linear von der Temperatur abhängt, wie für d-Wellen-Supraleitung erwartet, und dass diese lineare Temperaturabhängigkeit bei $T \ll T_c$ in eine T^2 -Abhängigkeit übergeht. Eine mögliche Interpretation dieses Ergebnisses wird in Kapitel 8 diskutiert.

7.1.2 Elastische Neutronenstreuung und Wechselfeldsuszeptibilität

Zwei Szenarien für das Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung stehen sich in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ gegenüber. Einerseits werden Cu-NQR-Messungen an Polykristallen, die zeigen, dass auch unterhalb von T_c im gesamten Probenvolumen ein internes Magnetfeld vorhanden ist, als Hinweis für Koexistenz der beiden Zustände interpretiert [131]. Andererseits weisen der Verlauf der spezifischen Wärme und die Phasenübergangstemperaturen große Ähnlichkeit mit CeCu_2Si_2 des A/S-Typs auf, in dem sich Supraleitung und magnetische Ordnung auf mikroskopischer Ebene ausschließen. Mit Hilfe elastischer Neutronenstreuung sollte die Frage näher beleuchtet werden,

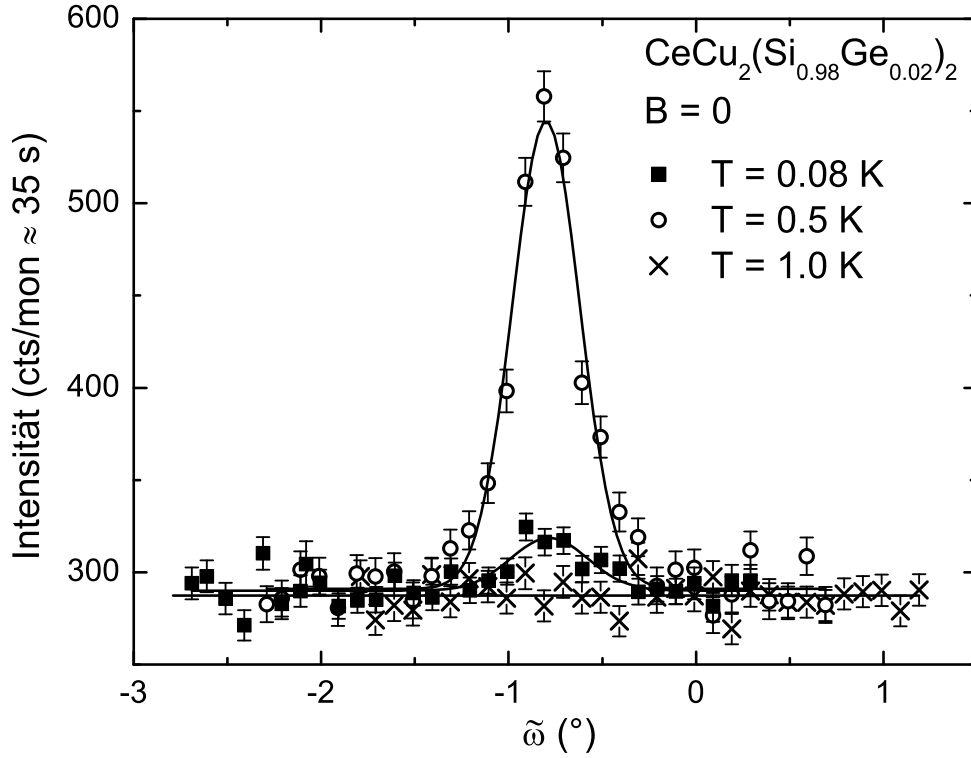


Abbildung 7.5: $\tilde{\omega}$ -Scans um $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}} = (0.21 \ 0.21 \ 1.48)$ in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei verschiedenen Temperaturen und $B = 0$. Dargestellt ist die Abhängigkeit der Neutronenstreuintensität vom Probenrotationswinkel $\tilde{\omega}$. Vor und nach Streuung an der Probe beträgt der Wellenvektor der Neutronen $k = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$. Bei $T = 1.0 \text{ K}$, also $T > T_N$, ist die magnetische Intensität null, während sich bei $T = 0.5 \text{ K}$ und 0.08 K deutliche magnetische Reflexe ergeben, wobei die Intensität bei 0.08 K auf etwa ein Zehntel der Intensität bei 0.5 K verringert ist.

ob in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ Koexistenz oder Konkurrenz der beiden Phänomene vorherrscht.

Um während der Neutronenstreuxperimente feststellen zu können, wann die Supraleitung einsetzt, wurden in-situ Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen unter Verwendung der von Enrico Faulhaber entwickelten [103] und in Kapitel 3.2 beschriebenen Messanordnung durchgeführt. Der $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ -Einkristall wurde so auf das Spulensystem aufgeklebt, dass sich eine $[1 \ 1 \ 0]$ - $[0 \ 0 \ 1]$ -Streuebene ergab und Magnetfelder parallel zur $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung angelegt wurden. Für die Durchführung der elastischen Neutronenstreuxperimente wurde das TAS IN12 am ILL Grenoble ausgewählt, da durch die zusätzliche Randbedingung, die die Analysatorachse darstellt, das Signalzu-Untergrund-Verhältnis gegenüber einem Zweiaxsendiffraktometer erhöht wird. Der Wellenvektor der Neutronen vor und nach Streuung an der Probe wurde auf $k = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ festgelegt.

Bei verschiedenen Temperaturen $0.08 \text{ K} \leq T \leq 1.0 \text{ K}$ und Magnetfeldern $B \leq 2.0 \text{ T}$ wurden hauptsächlich $\tilde{\omega}$ -Scans, auch „rocking scans“ genannt, um die Position des magnetischen Reflexes, $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}} = (0.21 \ 0.21 \ 1.48)$, durchgeführt, das heißt, bei festem Streuwinkel $2\theta_s$ wird der Probenrotationswinkel $\tilde{\omega}$ verändert. \vec{Q}_{AF} wird durch die Ge-

Substitution nur sehr leicht gegenüber dem reinen System verändert. Die Abhängigkeit der Neutronenstreuintensität von $\tilde{\omega}$ bei drei ausgewählten Temperaturen und $B = 0$ ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Bei $T = 1.0\text{ K}$ ist keine magnetische Intensität detektierbar, die Probe ist nicht magnetisch geordnet. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei $T = 0.5\text{ K}$ ein auflösungsbegrenzter magnetischer Reflex mit einer Intensität von etwa 250 cts im Maximum bei einer Zählzeit von ca. 35 s pro Punkt. Bei $T = 0.08\text{ K}$, wenn sich die Probe im supraleitenden Zustand befindet, ist die magnetische Intensität stark auf etwa 30 cts verringert. An die Reflexe kann jeweils eine Gauß-Funktion angepasst werden. Die Fläche unter der Gauß-Kurve entspricht der integrierten Intensität eines magnetischen Reflexes.

Abbildung 7.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Probenrotationswinkels $\tilde{\omega}_{\text{max}}$, an dem sich das Maximum des magnetischen Reflexes befindet, und der integrierten magnetischen Intensität im Vergleich zur simultan gemessenen Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} in verschiedenen Magnetfeldern. Bei $B = 2.0\text{ T}$ ist χ_{ac} im gesamten Temperaturbereich null, die Probe geht also nicht in den supraleitenden Zustand über, wie auch schon aus den im vorigen Abschnitt präsentierten Messungen der spezifischen Wärme geschlossen werden kann. Die integrierte magnetische Intensität steigt für $0.25\text{ K} < T < 0.7\text{ K}$ mit sinkenden Temperaturen fast linear an und geht für $T < 0.15\text{ K}$ in die Sättigung über. Im Gegensatz dazu wird bei $B = 0$ die magnetische Intensität beginnend bei $T = 0.75\text{ K}$ zwar zunächst auch mit sinkenden Temperaturen größer. Für $T < 0.5\text{ K}$ nimmt sie mit sinkenden Temperaturen allerdings wieder deutlich ab, so dass die integrierte magnetische Intensität im Nullfeld ein Maximum bei $T \approx 0.5\text{ K}$ besitzt. Dies korrespondiert mit $T_{\text{c},50\%}$, der Temperatur, bei der die Suszeptibilität auf 50 % ihres Werts bei $T \rightarrow 0$ angestiegen ist. Die so aus χ_{ac} abzulesende Übergangstemperatur in den diamagnetischen Zustand ist 0.03 K größer als die aus den Messungen der spezifischen Wärme bestimmte Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand T_{c} . Bei $B = 0.5\text{ T}$ und 0.7 T wird analoges Verhalten zu dem bei $B = 0$ auftretenden beobachtet, wobei die Temperatur, bei der die integrierte magnetische Intensität ein Maximum aufweist, mit steigendem Magnetfeld abnimmt. Bei $B = 0.5\text{ T}$ und 0.7 T gilt abermals, dass $T_{\text{c},50\%}$ etwa 0.02 K größer ist als T_{c} aus den Messungen der Wärmekapazität (siehe Anhang A4).

Aus der Temperaturabhängigkeit der integrierten magnetischen Intensität in Kombination mit χ_{ac} lässt sich schlussfolgern, dass für $T < T_{\text{c}}$, wenn mit sinkender Temperatur das supraleitende Probenvolumen steigt, das magnetisch geordnete Volumen im Gegenzug sinkt. Wie schon im A/S-Typ des reinen CeCu_2Si_2 (vgl. Abbildung 4.5), bedeutet dies, dass in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ unterhalb T_{c} eine räumliche Phasenseparation stattfindet und Supraleitung und Magnetismus somit nicht mikroskopisch koexistieren. Aufgrund der Ähnlichkeit der Resultate zu den im A/S-Typ erzielten ist es wahrscheinlich, dass auch in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ der in der spezifischen Wärme beobachtete Phasenübergang bei T_{c} erster Ordnung ist. Im Gegensatz zum A/S-Typ verschwindet die magnetische Intensität in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ allerdings auch bei tiefster Temperatur nicht vollständig, was leichten Probeninhomogenitäten geschuldet sein könnte. Dieser Punkt wird im Zusammenhang mit dem Phasendiagramm in Abschnitt 7.4 ausführlich diskutiert.

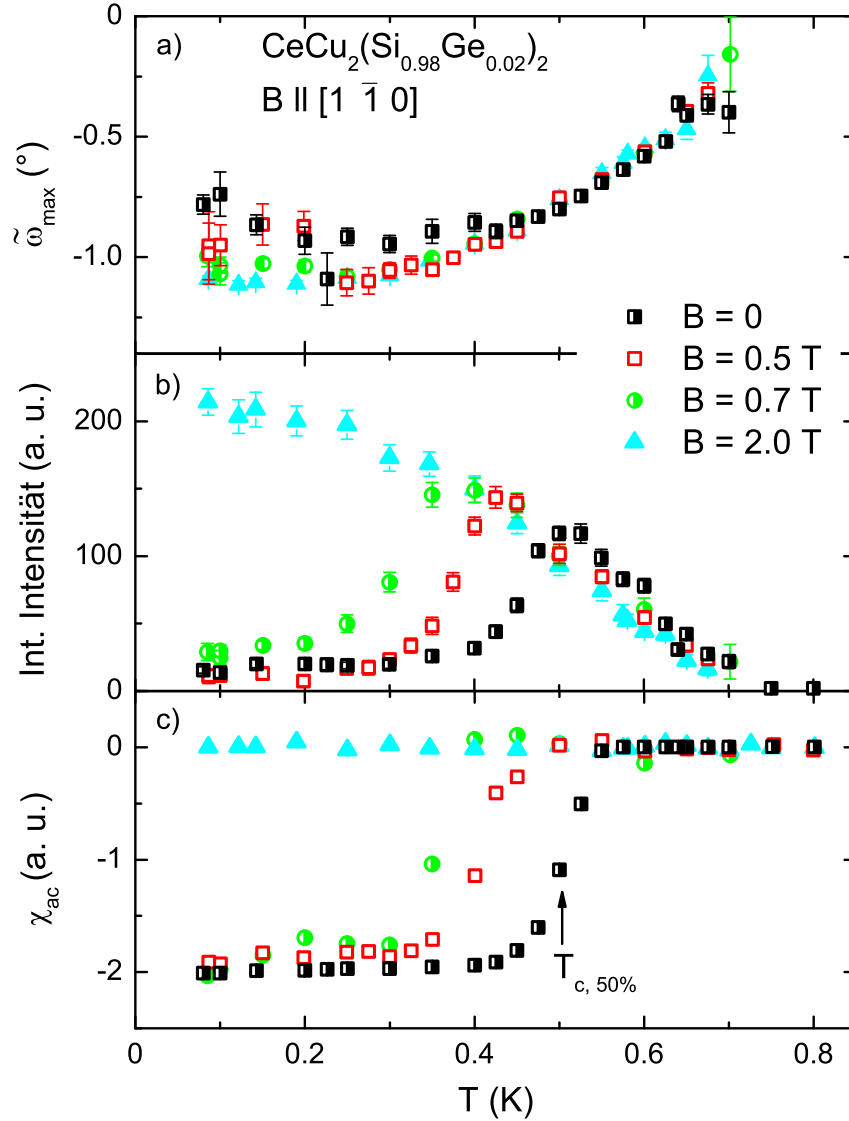


Abbildung 7.6: Bei verschiedenen Magnetfeldern $B \parallel [1 \bar{1} 0]$ aus der Anpassung jeweils einer Gauß-Funktion an $\tilde{\omega}$ -Scans um die Position des magnetischen Reflexes, $\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{AF}} = (0.21 \ 0.21 \ 1.48)$, in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ ermittelte Temperaturabhängigkeit (a) des Probenrotationswinkels $\tilde{\omega}_{\max}$, bei dem das Maximum des magnetischen Reflexes auftritt, und (b) der integrierten magnetischen Intensität. Teilbild (c) zeigt die simultan zu den Neutronenstreuexperimenten in-situ gemessene Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} . Die Position des Reflexmaximums ist schwach temperaturabhängig und wird unterhalb einer mit steigendem Magnetfeld sinkenden Temperatur konstant, der Propagationsvektor der SDW weist also einen schwachen Lock-in-Phasenübergang auf. Bei $B = 2.0$ T wird die Probe nicht supraleitend, wie χ_{ac} zeigt, und die integrierte magnetische Intensität steigt mit abnehmender Temperatur. Bei $B = 0, 0.5$ T und 0.7 T existiert ein Maximum der integrierten Intensität bei $T \approx T_{c,50\%}$, der Temperatur, bei der χ_{ac} auf 50 % des Werts bei $T \rightarrow 0$ angestiegen ist. Für $B = 0$ ist $T_{c,50\%}$ mit einem Pfeil gekennzeichnet. Für $T < T_{c,50\%}$ fällt die integrierte Intensität stark ab, verschwindet allerdings nicht vollständig. Diese Ergebnisse deuten auf die sukzessive räumliche Verdrängung magnetisch geordneter zugunsten supraleitender Volumina mit sinkender Temperatur hin und schließen somit die mikroskopische Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung aus.

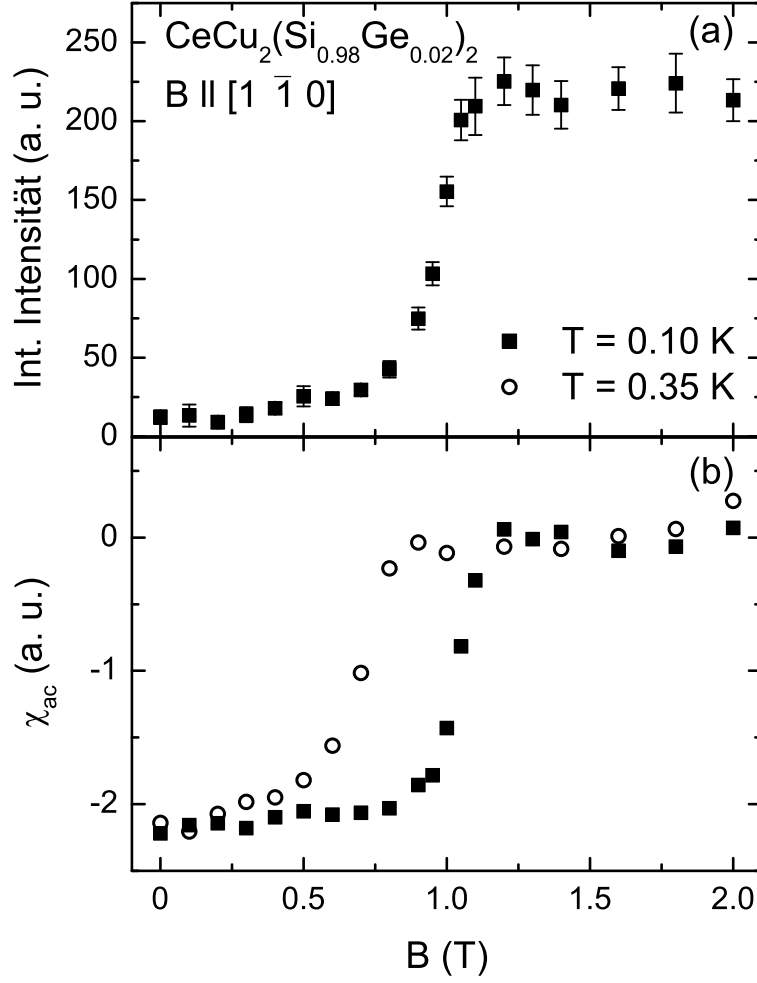


Abbildung 7.7: (a) Bei $T = 0.1$ K und 0.35 K aus der Anpassung jeweils einer Gauß-Funktion an $\tilde{\omega}$ -Scans um die Position des magnetischen Reflexes, $\vec{Q} = \vec{Q}_{AF} = (0.21 \ 0.21 \ 1.48)$, in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ ermittelte Magnetfeldabhängigkeit ($B \parallel [1 \ \bar{1} \ 0]$) der integrierten magnetischen Intensität. (b) Simultan zu den Neutronenstreuexperimenten in-situ bei $T = 0.1$ K und 0.35 K gemessene Magnetfeldabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} . Im supraleitenden Zustand unterhalb von B_{c2} , das dem Magnetfeld entspricht, bei dem χ_{ac} um 50 % des Mittelwerts bei $B < 0.8$ T angestiegen ist, ist die integrierte magnetische Intensität klein, steigt im Bereich um B_{c2} an und geht bei $B > B_{c2}$ in die Sättigung über. Dies impliziert eine räumliche Phasenseparation in supraleitende und magnetisch geordnete Volumina und spricht wie die Temperaturabhängigkeit der integrierten magnetischen Intensität gegen mikroskopische Koexistenz der beiden Zustände.

Die Position des Reflexmaximums $\tilde{\omega}_{\max}$ ändert sich mit sinkender Temperatur schwach um weniger als 1° . Die Änderung fällt in allen Magnetfeldern ungefähr gleich aus. Bei Temperaturen $T < 0.5$ K existiert eine mit steigendem Magnetfeld sinkende Temperatur T_{LI} , unterhalb derer die Reflexposition konstant ist. Auch in mit 2 % Ge substituiertem CeCu_2Si_2 findet also der aus dem reinen System bekannte Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der SDW statt. Bei $B = 0$ ist $T_{LI} \approx 0.5$ K, bei $B = 2.0$ T $T_{LI} \approx 0.25$ K. Dies steht im Einklang mit der Temperatur, die in den Messungen der Wärmekapazität bei $B = 2.0$ T als T_{LI} identifiziert wird. Es bleibt anzumerken,

dass sich insbesondere bei $B = 0$ und 0.5 T die Bestimmung der Reflexposition bei tiefen Temperaturen aufgrund der sehr geringen Intensität problematisch darstellt.

In Ergänzung zur Temperaturabhängigkeit in verschiedenen Magnetfeldern wurde auch die Feldabhängigkeit der integrierten magnetischen Intensität und der Wechselfeldsuszeptibilität bei zwei verschiedenen konstanten Temperaturen untersucht (Abbildung 7.7). Dazu wurden wieder $\tilde{\omega}$ -Scans durchgeführt, die jeweils mit einer Gauß-Funktion gefittet werden können. Aus χ_{ac} ergibt sich, dass die Probe bei kleinen Feldern diamagnetisches Verhalten zeigt, sich also im supraleitenden Zustand befindet. Bei $T = 0.1\text{ K}$ steigt χ_{ac} für $B > 0.8\text{ T}$ an und beträgt für $B \geq 1.2\text{ T}$ null. Das für die Supraleitung kritische Feld, bei dem χ_{ac} auf 50 % des Mittelwerts bei kleinen Feldern angestiegen ist, wird zu $B_{\text{c}2} \approx 1.0\text{ T}$ bestimmt. Die integrierte magnetische Intensität ist bei kleinen Magnetfeldern, also wenn die Probe supraleitend ist, zunächst sehr klein, steigt für $B > 0.7\text{ T}$ an und geht für $B \geq 1.1\text{ T}$, wenn sich die Probe im normalleitenden Zustand befindet, in die Sättigung über. Bei $T = 0.35\text{ K}$ wird eine zu 0.1 K analoge Magnetfeldabhängigkeit der integrierten Intensität und von χ_{ac} beobachtet. Allerdings ergibt sich hier $B_{\text{c}2} \approx 0.7\text{ T}$, wobei der Übergang gegenüber der Messung bei 0.1 K verbreitert ist und die Probe erst bei $B \leq 0.2\text{ T}$ vollständig supraleitend zu werden scheint. Des Weiteren ist die integrierte Intensität bei niedrigen Magnetfeldern etwa doppelt so groß, und die Sättigungsintensität bei $B \geq 0.8\text{ T}$ etwa 20 % kleiner als bei $T = 0.1\text{ K}$. Analog zur Temperaturabhängigkeit zeigt demnach auch die Feldabhängigkeit der integrierten magnetischen Intensität, dass das supraleitende Volumen bei Absenken des Magnetfelds auf Kosten des magnetisch geordneten Volumens wächst. Supraleitung und Magnetismus schließen sich in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ auf mikroskopischer Ebene aus.

Neutronenstreuexperimente an einem $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ -Einkristall sprechen also klar gegen das Koexistenzszenario.

7.2 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$

Der für Messungen der spezifischen Wärme, der Wechselfeldsuszeptibilität und für Neutronenstreuexperimente verwendete $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ -Einkristall der Masse $m = 1.90\text{ g}$ wurde mit kleinem Ce-Defizit gezüchtet [136], da sich so ein gegenüber der genau stöchiometrischen Zusammensetzung leicht erhöhtes T_{N} ergibt. Alle Magnetfelder wurden jeweils parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung angelegt.

7.2.1 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme des $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ -Einkristalls wurde zwischen $T = 0.05\text{ K}$ und bis zu $T = 4.0\text{ K}$ bei verschiedenen Magnetfeldern $B \leq 8.0\text{ T}$ bestimmt. Aufgrund der großen Probenmasse wurde durch zwei etwa 2.5 cm lange, 0.025 mm dicke Golddrähte ein kleines Wärmeleck zwischen Probenplattform und Silberring eingeführt. Die Temperaturabhängigkeit der durch T dividierten spezifischen Wärme in verschiedenen Magnetfeldern zeigt Abbildung 7.8. In allen Feldern wird beim Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung ein Phasenübergang zweiter Ordnung beobachtet, der sich mit steigendem B verbreitert und zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Bis $B \leq 6.0\text{ T}$

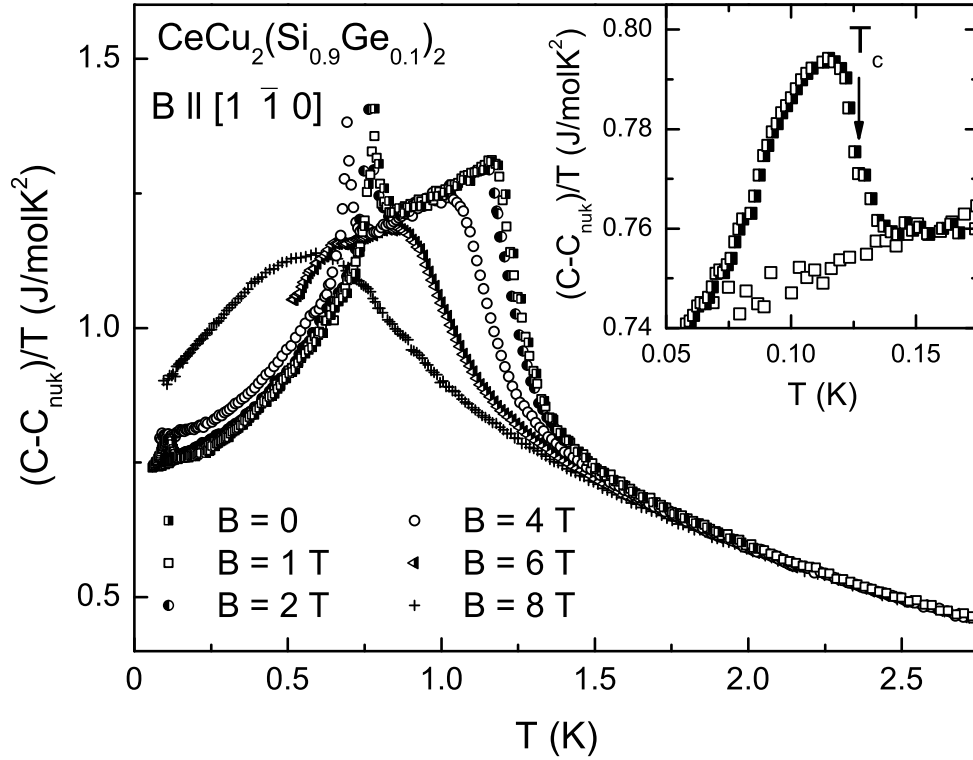


Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. In allen Magnetfeldern zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ einen Phasenübergang zweiter Ordnung beim Eintreten in den magnetisch geordneten Zustand, der mit steigendem Feld deutlich breiter wird. Bei $T_{\text{LI}} < T_{\text{N}}$ tritt bei $B \leq 6.0$ T ein Phasenübergang erster Ordnung auf, der einen Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung markiert. Wie im Inset vergrößert dargestellt, weist C/T bei $B = 0$ zudem ein kleines Maximum bei tiefen Temperaturen auf, das einen Phasenübergang zweiter Ordnung in den supraleitenden Zustand anzeigt. Die durch Entropiebalance am Übergang bestimmte kritische Temperatur T_c ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Zum Vergleich dient $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 1.0$ T.

zeigt sich zusätzlich ein scharfer Phasenübergang erster Ordnung bei $T_{\text{LI}} < T_{\text{N}}$, also innerhalb der magnetisch geordneten Phase, der als der schon in anderen Messungen detektierte Lock-in-Phasenübergang des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung identifiziert werden kann (siehe Abbildung 4.8). Auch dieser Übergang verschiebt sich mit steigendem Feld zu niedrigeren Temperaturen und wird zwischen $B = 4.0$ T und 6.0 T stark unterdrückt, so dass $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei 6.0 T nur noch ein sehr kleines Maximum bei T_{LI} aufweist. Bei $B = 8.0$ T wird keine Signatur eines Lock-in-Übergangs mehr beobachtet.

Wie im Inset zu Abbildung 7.8 im Detail zu sehen, beobachtet man bei $B = 0$ des Weiteren einen durch ein kleines Maximum von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ gekennzeichneten Übergang bei tiefen Temperaturen, der mit dem Einsetzen der Supraleitung assoziiert wird. Die Form des Maximums lässt eher auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung schließen; außerdem zeigen Messungen der thermischen Ausdehnung keine Hysterese zwischen Aufwärmen und Abkühlen bei T_c [177]. In früheren Messungen der spezifi-

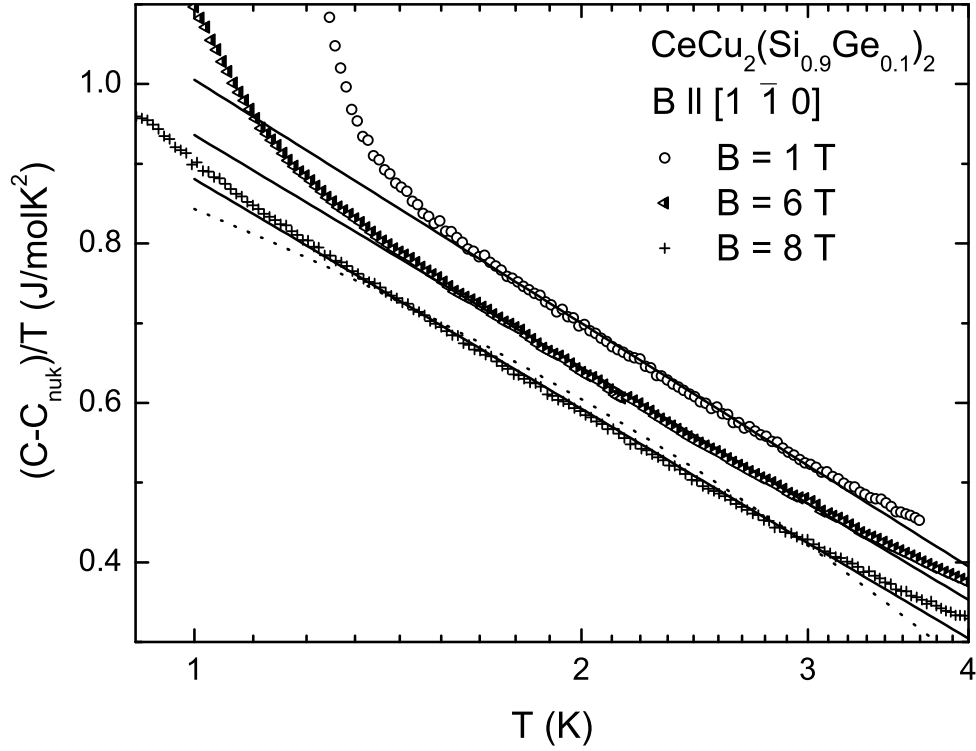


Abbildung 7.9: Temperaturabhängigkeit der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern. Aufgetragen ist $(C - C_{\text{nuk}})/T$ in Abhängigkeit von T in logarithmischer Achsen-einteilung im Temperaturbereich $0.9\text{ K} \leq T \leq 4.0\text{ K}$. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Kurven für $B = 1.0\text{ T}$ und 6.0 T um 0.1 J/mol K^2 bzw. 0.05 J/mol K^2 verschoben. $(C - C_{\text{nuk}})/T$ für $B = 0, 2.0\text{ T}$ und 4.0 T verläuft im gezeigten Temperaturbereich analog zu den gezeigten Kurven. Durchgezogene Linien stellen Fits gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = g \ln(T_0/T)$ im Temperaturbereich $(T_N + 0.3\text{ K}) < T < 3.5\text{ K}$ dar. Mit steigendem Magnetfeld nimmt g von $(0.441 \pm 0.002)\text{ J/mol K}^2$ bei $B = 1.0\text{ T}$ auf $(0.416 \pm 0.001)\text{ J/mol K}^2$ bei $B = 8.0\text{ T}$ ab, während T_0 von $(7.81 \pm 0.07)\text{ K}$ bei $B = 1.0\text{ T}$ auf $(8.32 \pm 0.04)\text{ K}$ bei $B = 8.0\text{ T}$ steigt. Die gepunktete Linie zeigt die Anpassung von $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ an die Messdaten für $B = 8.0\text{ T}$, durch die die Messung deutlich schlechter beschrieben wird als durch die logarithmische Temperaturabhängigkeit.

schen Wärme an einem $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ -Polykristall konnte dieses kleine Maximum ebenfalls aufgelöst werden, allerdings nicht direkt, sondern erst nach Subtraktion eines Untergrunds [178]. Wie die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen bestätigen, wurde der in den damaligen Messdaten vorhandene Anstieg von C/T zu tiefen Temperaturen bei $B = 0$ nicht durch Probeneigenschaften, sondern durch die Addenda hervorgerufen.

Im Temperaturbereich $(T_N + 0.3\text{ K}) < T < 3.5\text{ K}$ kann $(C - C_{\text{nuk}})/T$ wie im A-Typ des reinen CeCu_2Si_2 durch eine logarithmische Temperaturabhängigkeit beschrieben werden:

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_n = g \ln\left(\frac{T_0}{T}\right). \quad (7.3)$$

Dabei nimmt g mit steigendem Feld sukzessive von $(0.441 \pm 0.002)\text{ J/mol K}^2$ bei $B =$

1.0 T auf $(0.416 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 8.0 \text{ T}$ ab, während T_0 von $(7.81 \pm 0.07) \text{ K}$ bei $B = 1.0 \text{ T}$ auf $(8.32 \pm 0.04) \text{ K}$ bei $B = 8.0 \text{ T}$ steigt. g und T_0 zeigen damit sehr ähnliche Werte wie im A-Typ. Fits mit der im A/S-Typ, S-Typ und in 2 % Ge-substituiertem CeCu_2Si_2 in diesem Temperaturbereich beobachteten \sqrt{T} -Abhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ liefern in allen Magnetfeldern schlechtere Anpassungen an die Daten als die logarithmische Abhängigkeit, wie in Abbildung 7.9 exemplarisch für $B = 8.0 \text{ T}$ gezeigt. Dieser Punkt wird in Kapitel 8 diskutiert.

Das Verhältnis der Änderung der spezifischen Wärme bei T_N , bestimmt mit Hilfe der Entropiebalance, zur gemäß Gleichung 7.3 zu T_N extrapolierten spezifischen Wärme des paramagnetischen Zustands, $\gamma_n(T_N)T_N$, beträgt bei $B = 0$:

$$\frac{C(T_N) - \gamma_n(T_N)T_N}{\gamma_n(T_N)T_N} = 0.70 \pm 0.03 \quad (7.4)$$

und ist damit fast 50 % größer als im A-Typ des reinen CeCu_2Si_2 . Dies geht mit der im Zuge der Ge-Substituierung stabilisierten magnetischen Ordnung einher, das heißt, der sukzessiven Erhöhung des magnetischen Moments.

Im antiferromagnetisch geordneten Zustand bei Temperaturen $T < T_{\text{LI}}$ ($1.0 \text{ T} \leq B \leq 4.0 \text{ T}$) bzw. $T_c < T < T_{\text{LI}}$ ($B = 0$) kann $(C - C_{\text{nuk}})/T$ in Analogie zu A-Typ- CeCu_2Si_2 durch

$$(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_{0,m} + \zeta T^2 \quad (7.5)$$

beschrieben werden, wie in Abbildung 7.10 dargestellt. Der Vorfaktor ζ des für antiferromagnetische Spinwellen erwarteten T^2 -Verhaltens von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bleibt in allen gemessenen Magnetfeldern konstant bei $\zeta = (0.706 \pm 0.003) \text{ J/mol K}^4$. Der elektronische Beitrag $\gamma_{0,m}$ steigt mit zunehmendem Feld leicht von $(0.733 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 0$ auf $(0.786 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 4.0 \text{ T}$ an. Sowohl ζ als $\gamma_{0,m}$ sind damit in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ kleiner als in CeCu_2Si_2 des A-Typs, das ein kleineres magnetisches Moment besitzt.

Oberhalb des Lock-in-Übergangs, im Bereich $T_{\text{LI}} < T < T_N$, scheint eine lineare Temperaturabhängigkeit von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ vorzuliegen, wie sie im gleichen Temperaturbereich auch in A-Typ- CeCu_2Si_2 auftritt. Ebenso hängt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 8.0 \text{ T}$ im Bereich $T < T_N$ eher linear als quadratisch von T ab, wie schon in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei 8.0 T beobachtet.

Die spezifische Wärme von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ weist bei $B = 0$ ähnliche Eigenschaften wie die des nichtzentrosymmetrischen Schwere-Fermionen-Supraleiters CePt_3Si auf [179]. In CePt_3Si koexistieren Antiferromagnetismus und Supraleitung [180, 181], wobei sich die antiferromagnetische Ordnung für $T_c < T < T_N$ in C/T durch eine T^2 -Abhängigkeit bemerkbar macht. Bei $T > T_N$ hängt C/T auch in CePt_3Si logarithmisch von T ab. Evaluiert man nun die Sprunghöhe der durch T dividierten spezifischen Wärme bei T_c in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ analog zu [179], ergibt sich mit $\Delta C(T_c)/T_c \approx (0.05 \pm 0.01) \text{ J/mol K}^2$ ein etwa halb so großer Wert wie in CePt_3Si .

Leider ist der in den vorgestellten Messungen von C/T an $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ zugängliche Temperaturbereich $T < T_c$ bei $B = 0$ zu klein, um eine sinnvolle Anpassung der Daten zu erlauben. Schon eine einfache lineare Extrapolation von C/T zu

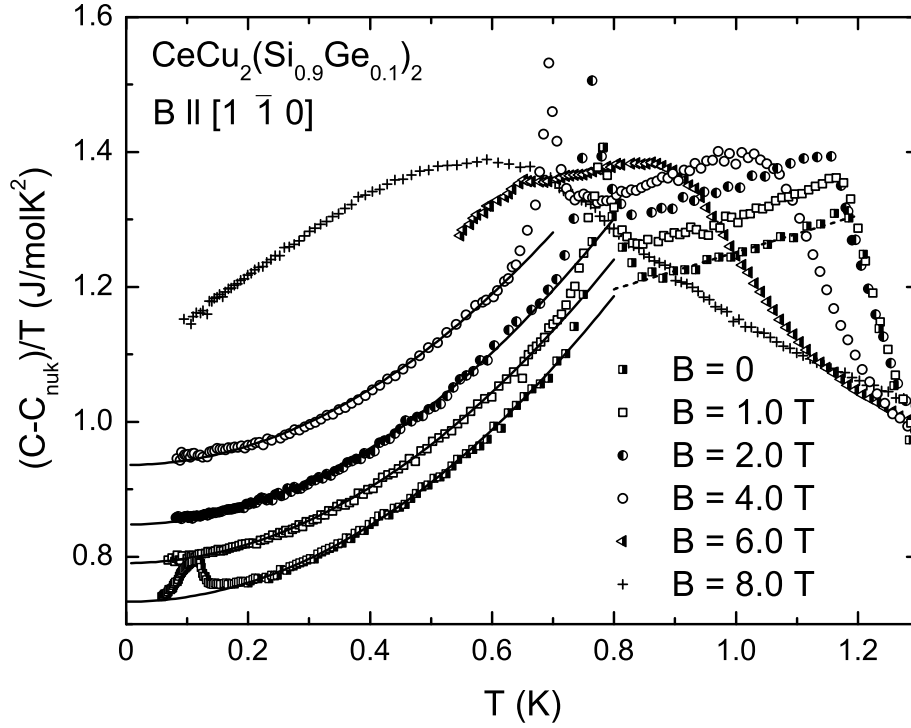


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit der durch T dividierten spezifischen Wärme $(C - C_{\text{nuk}})/T$ von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in verschiedenen parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegten Magnetfeldern im Temperaturbereich $T \leq 1.3 \text{ K}$. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Messdaten um jeweils 0.05 J/mol K^2 gegenüber den im nächstniedrigeren Magnetfeld aufgenommenen verschoben. Durchgezogene Linien zeigen die im Text beschriebenen Fits der Daten im Bereich von entweder $T > T_c$ ($B = 0$) oder Minimaltemperatur ($B > 0$) bis $T \lesssim T_{\text{LI}}$ gemäß $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_{0,\text{m}} + \zeta T^2$, wie für antiferromagnetische Spinwellen erwartet. ζ bleibt in allen gemessenen Magnetfeldern konstant bei $\zeta = (0.706 \pm 0.003) \text{ J/mol K}^4$, während $\gamma_{0,\text{m}}$ mit zunehmendem Feld leicht von $(0.733 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 0$ auf $(0.786 \pm 0.001) \text{ J/mol K}^2$ bei $B = 4.0 \text{ T}$ ansteigt. Im Bereich $T_{\text{LI}} < T < T_{\text{N}}$ hängt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ eher linear von der Temperatur ab, wie anhand der gestrichelten Linie exemplarisch für $B = 0$ gezeigt. Dies scheint ebenso für $B = 8.0 \text{ T}$ unterhalb T_{N} der Fall zu sein.

$T \rightarrow 0$ lässt allerdings auf ein großes residuelles γ_0 im supraleitenden Zustand schließen, was im Falle der Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung durch auch bei $B = 0$ vorhandene, vortexähnliche Zustände erklärbar wäre.

7.2.2 Wechselfeldsuszeptibilität

Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} wurden in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ durchgeführt, um zu belegen, dass es sich bei dem in der spezifischen Wärme bei tiefen T und $B = 0$ beobachteten Maximum um einen Phasenübergang in den supraleitenden Zustand handelt, und um das kritische Feld der Supraleitung zu bestimmen. Die Wechselfeldsuszeptibilität wurde sowohl temperatur- als auch magnetfeldabhängig gemessen, wobei das Wechselfeld eine Frequenz von 27 Hz hatte. Abbildung 7.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit von χ_{ac} bei verschiedenen Magnetfeldern, die parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt wurden. Alle Änderungen der Magnetfeldstärke wurden bei

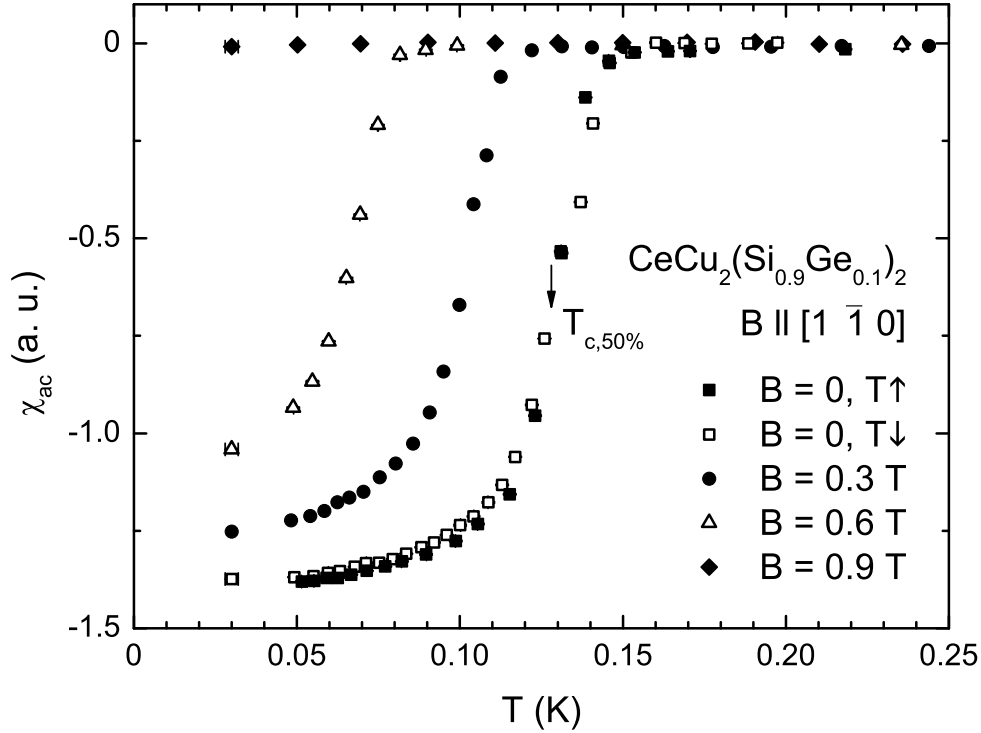


Abbildung 7.11: Temperaturabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ in verschiedenen konstanten Magnetfeldern, die parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt wurden. Bei $B = 0.9 \text{ T}$ bleibt χ_{ac} über den gesamten Temperaturbereich konstant bei null. Bei $B \leq 0.6 \text{ T}$ zeigt das Einsetzen diamagnetischen Verhaltens den Übergang in den supraleitenden Zustand an. Die für $B = 0$ mit einem Pfeil gekennzeichnete Übergangstemperatur $T_{c,50\%}$ wird mit steigendem Magnetfeld kleiner. In einem Bereich von $T \approx 0.04 \text{ K}$ nach Einsetzen des diamagnetischen Verhaltens nimmt χ_{ac} mit sinkender Temperatur stark ab, geht mit weiter abnehmender Temperatur allerdings nicht in die Sättigung über, sondern sinkt leicht im gesamten zugänglichen Temperaturbereich. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigendem Feld und könnte der Koexistenz der Supraleitung mit magnetischer Ordnung geschuldet sein, so dass die Verdrängung des Magnetfelds aus der Probe im supraleitenden Zustand nicht vollständig ausgeprägt ist. Bei $B = 0$ wird kein Unterschied zwischen der unter Erhöhung und der unter Verringerung der Temperatur gemessenen Wechselfeldsuszeptibilität festgestellt, es gibt also keine Hysterese.

$T \gg T_c$ vorgenommen. Der Messpunkt bei tiefsten erreichbaren Temperaturen liegt außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Thermometerkalibrierung. Durch Extrapolation der Kalibrierung wurde abgeschätzt, dass die tiefste erreichbare Temperatur am Probenort etwa $T \approx 0.03 \text{ K}$ entspricht.

Bei $B = 0.9 \text{ T}$ zeigt χ_{ac} keinen diamagnetischen Übergang, die Suszeptibilität bleibt konstant bei $\chi_{ac} \approx 0$, wie durch die elektronische Kompensierung festgelegt. Bei $B = 0, 0.3 \text{ T}$ und 0.6 T geht die Probe in den supraleitenden Zustand über, wie der ausgeprägte diamagnetische Übergang zeigt. Dabei wird die Übergangstemperatur $T_{c,50\%}$ mit steigendem Magnetfeld kleiner. Die Abnahme von χ_{ac} mit sinkenden Temperaturen ist zunächst sehr stark, das heißt, der unmittelbare Übergang ist jeweils auf einen Temperaturbereich von etwa 0.04 K begrenzt und deutet nicht auf eine perkolative Natur der Supraleitung hin. Allerdings geht χ_{ac} im Anschluss an diesen scharfen Übergang nicht

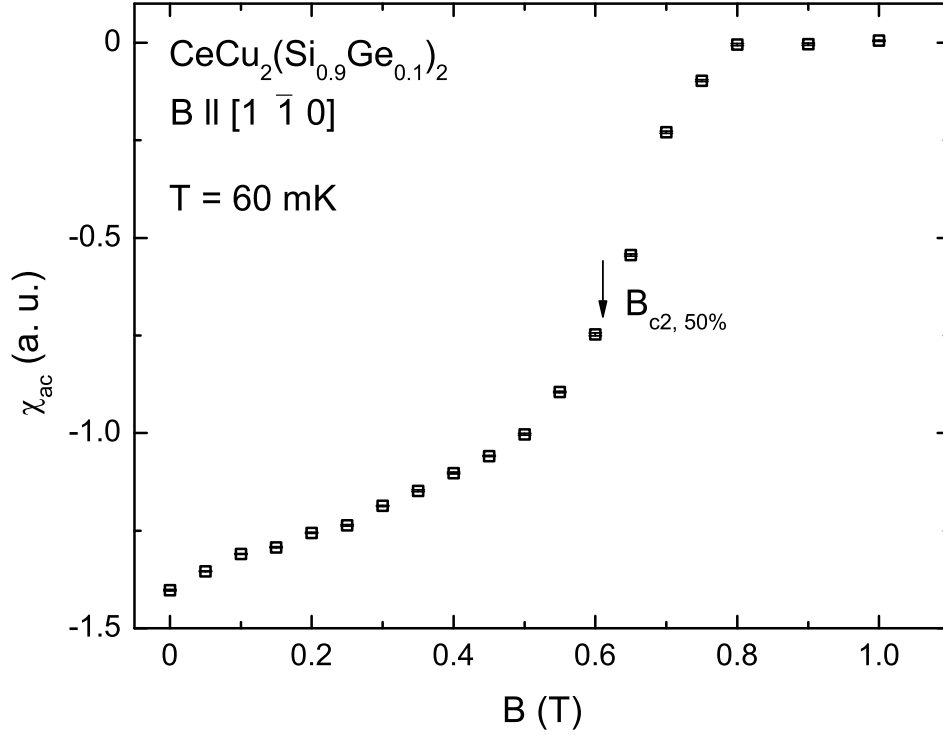


Abbildung 7.12: Feldabhängigkeit der Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} in $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ bei einer konstanten Temperatur von $T = 0.06$ K. Die Magnetfelder wurden parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt. Bei $0.6 \text{ T} < B < 0.8 \text{ T}$ nimmt χ_{ac} mit sinkendem Feld stark ab. Für $B < 0.6 \text{ T}$ schließt sich ein Bereich an, in dem χ_{ac} weiter sinkt, so dass auch für $B \rightarrow 0$ keine Sättigung erreicht wird. Dies kann als aufgrund von Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung unvollständig ausgeprägter Diamagnetismus interpretiert werden. Die Magnetfeldabhängigkeit korrespondiert somit mit der Temperaturabhängigkeit von χ_{ac} .

in die Sättigung über, wie man für ein vollständig verdrängtes Magnetfeld erwartet, sondern wird mit abnehmender Temperatur weiter sukzessive kleiner. Der Bereich des langsamen Sinkens von χ_{ac} ist im Magnetfeld noch stärker ausgeprägt, so dass auch bei tiefsten erreichbaren Temperaturen von $T \approx 0.03$ K ein deutlicher Unterschied zwischen den Werten für χ_{ac} bei $B = 0$, 0.3 T und 0.6 T besteht.

Bei $B = 0$ wurde χ_{ac} sowohl von $T \approx 0.05$ K beginnend bei steigender Temperatur als auch beginnend bei $T \approx 0.22$ K und abnehmender Temperatur gemessen. Es wird kein Unterschied zwischen beiden festgestellt, das heißt, Hysterese wird nicht beobachtet. Wie die spezifische Wärme deutet also auch das Verhalten von χ_{ac} auf einen Übergang zweiter Ordnung in die supraleitende Phase hin.

In Ergänzung zur Temperaturabhängigkeit wurde χ_{ac} magnetfeldabhängig unter Konstanthalten der Temperatur bei $T = 0.06$ K bestimmt. Die in Abbildung 7.12 aufgetragene Magnetfeldabhängigkeit zeigt, dass χ_{ac} oberhalb 0.8 T etwa null beträgt, hier gilt also $B > B_{c2}$. Zwischen 0.6 T und 0.8 T nimmt χ_{ac} mit sinkendem Magnetfeld stark ab. Auch bei weiterem Sinken des Felds wird χ_{ac} kontinuierlich kleiner, so dass sich für $B \rightarrow 0$ keine Sättigung einstellt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den temperaturabhängigen Messungen und wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Diskussion der Ergebnisse der Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen

Die schwache, sukzessive Abnahme von χ_{ac} mit sinkenden Temperaturen bzw. Magnetfeldern, die sich an einen Temperatur- bzw. Magnetfeldbereich anschließt, in dem die Abnahme deutlich stärker ist, könnte zwar als ein Anzeichen für perkulative Supraleitung gedeutet werden. Geht man allerdings davon aus, dass Supraleitung und Magnetismus in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ koexistieren, kann auch bei $B = 0$ nicht mit vollständiger Verdrängung des Magnetismus gerechnet werden, so dass perfekter Diamagnetismus auch bei tiefsten Temperaturen und bei $B = 0$ nicht auftritt. Diese Interpretation ist konsistent mit der Beobachtung, dass der Bereich des langsamen Sinkens von χ_{ac} im Magnetfeld noch stärker ausgeprägt ist, und mit der Magnetfeldabhängigkeit von χ_{ac} bei $T = 0.06$ K.

Sehr ähnliche Verläufe der Temperaturabhängigkeit von χ_{ac} wurden auch in anderen Systemen gefunden, in denen die Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung diskutiert wird. Zu nennen sind wiederum CePt_3Si [182] und $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [183]. In beiden Systemen nimmt χ_{ac} zunächst mit sinkender Temperatur stark ab, bevor sich ein Bereich weiterer schwacher Verringerung anschließt. Sättigung wird nicht oder erst bei $T \ll T_c$ erreicht.

Ist die Breite des diamagnetischen Übergangs in Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität klein, und entspricht der Sättigungswert von χ_{ac} einem hohen supraleitenden Volumenanteil, wird dies oft als Kriterium für das Vorliegen von Volumen- im Gegensatz zu perkulativer Supraleitung gewertet. Dieses Kriterium ist allerdings mit Vorsicht zu handhaben, da auch eine dünne supraleitende Schicht auf der Probenoberfläche zu nahezu vollständiger Abschirmung des Wechselfelds führen kann [184, 185]. Als überlegener Nachweis für Volumensupraleitung ist der aus Messungen der dc-Magnetisierung berechnete Volumenanteil, in dem der Meißner-Effekt voll ausgeprägt ist, anzuführen. An einem Polykristall von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wurde ein Meißner-Effekt von 30 % beobachtet [135]. Dieser Wert ist laut [135] durch Pinning-Effekte intrinsisch reduziert und deutet daher auf Volumensupraleitung hin, deren Ordnungsparameter nur auf Teilen der Fermi-Fläche ausgebildet ist.

7.2.3 Elastische Neutronenstreuung

Um den Nachweis der Koexistenz zwischen magnetischer Ordnung und Supraleitung in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ mit Hilfe elastischer Neutronenstreuung zu erbringen, wurde die magnetische Intensität bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb T_c ermittelt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses wurden die Messungen wie schon im Fall $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ an einem TAS vorgenommen, nämlich PANDA am FRM-II in Garching. Der Betrag des Wellenvektors der Neutronen vor und nach Streuung an der Probe wurde auf $k = 1.185 \text{ \AA}^{-1}$ festgelegt. Durch Rotation der Probe um ihre Achse wurden $\tilde{\omega}$ -Scans um die Position des magnetischen Reflexes \vec{Q}_{AF} in der zweiten Brillouin-Zone durchgeführt, wobei die gemessene Intensität einer Zählzeit von etwa 67 s entspricht. Bei tiefen Temperaturen gilt, ähnlich wie im reinen System, $\vec{Q}_{AF} = (0.227 \ 0.227 \ 1.494)$. Ein äußeres Magnetfeld wurde nicht angelegt. Da eine starke Änderung des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung für

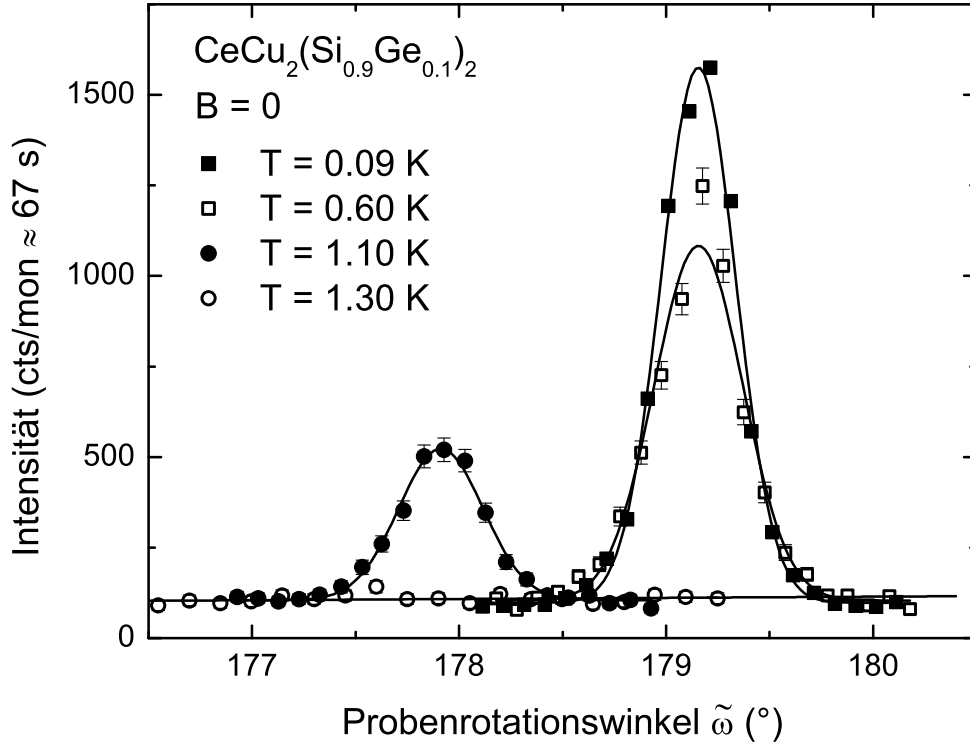


Abbildung 7.13: $\tilde{\omega}$ -Scans um den Wellenvektor des magnetischen Reflexes \vec{Q}_{AF} in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bei vier verschiedenen Temperaturen und $B = 0$. Aufgetragen ist die Intensität des magnetischen Reflexes bei einer Zählzeit pro Punkt von 67 s über dem Probenrotationswinkel $\tilde{\omega}$. Die Intensität des magnetischen Reflexes wird mit zunehmender Temperatur kleiner und ist null bei $T = 1.3$ K. Auch bei $T = 0.09$ K $< T_c$ ist der magnetische Reflex stark ausgeprägt. Die Position des Maximums des magnetischen Reflexes bleibt für $T \leq 0.6$ K konstant und ändert sich bis $T = 1.1$ K stark.

Temperaturen oberhalb des in C/T bei $T_{\text{LI}} = 0.78$ K auftretenden, ausgeprägten Phasenübergangs erster Ordnung erwartet wird, wird für $T \geq 0.75$ K jedem „rocking scan“ einen Gitterkonstantenscan vorangestellt. Das bedeutet, dass die h - und l -Komponente von \vec{Q}_{AF} einzeln abgerastert und \vec{Q}_{AF} für jede Temperatur $T \geq 0.75$ K neu bestimmt wird.

Abbildung 7.13 zeigt $\tilde{\omega}$ -Scans bei vier verschiedenen Temperaturen. Bei $T = 1.3$ K ist keine magnetische Intensität detektierbar. Bei $T < 1.3$ K nimmt die Intensität der magnetischen Reflexe mit sinkender Temperatur deutlich zu. Auch bei $T = 0.09$ K, also $T < T_c$, ist die magnetische Intensität groß. An alle Reflexe können Gauß-Funktionen angepasst werden. Der Probenrotationswinkel, bei dem sich das Maximum der Reflexintensität befindet, verschiebt sich zwischen $T = 0.6$ K und 1.1 K signifikant um etwa 1.3° , während er bei 0.09 K und 0.6 K nahezu gleich ist.

Eine detaillierte Temperaturabhängigkeit des Probenrotationswinkels $\tilde{\omega}_{\text{max}}$, bei dem das Maximum des magnetischen Reflexes auftritt, und der integrierten magnetischen Intensität zeigt Abbildung 7.14. Für $T > 0.75$ K ist $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ stark temperaturabhängig, während $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ für $T < 0.75$ K nahezu konstant bleibt. Dies bestätigt, dass es sich bei dem aus den Messungen von C/T bekannten Phasenübergang bei T_{LI}

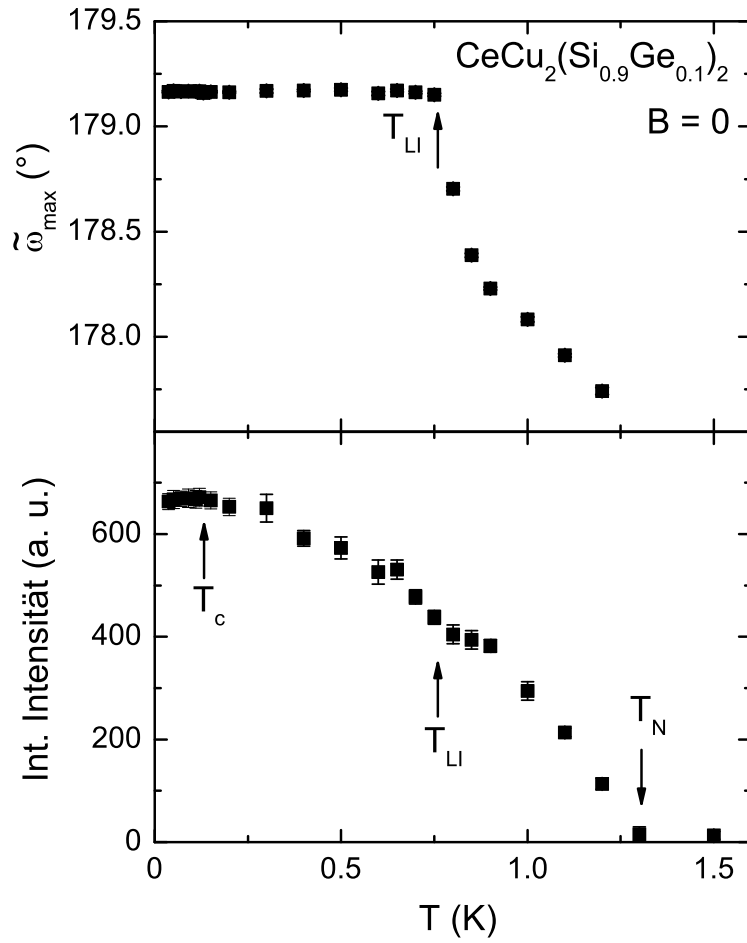


Abbildung 7.14: Aus $\tilde{\omega}$ -Scans um \vec{Q}_{AF} in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bei $B = 0$ ermittelte Temperaturabhängigkeit (a) des Probenrotationswinkels $\tilde{\omega}_{\max}$, bei dem die Intensität des magnetischen Reflexes maximal ist, (b) der integrierten magnetischen Intensität. Für $T < 0.8$ K gilt $\vec{Q}_{\text{AF}} = (0.227 \ 0.227 \ 1.494)$. Die Pfeile kennzeichnen aus Messungen der spezifischen Wärme ermittelte Phasenübergangstemperaturen. Mit steigender Temperatur bleibt $\tilde{\omega}_{\max}$ zunächst konstant und nimmt dann für $T > 0.75$ K deutlich ab, bis bei $T > 1.2$ K kein magnetischer Reflex mehr detektierbar ist. Bei T_{LI} findet also ein Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung statt. Die integrierte magnetische Intensität ist null für $T > T_{\text{N}}$ und steigt mit sinkender Temperatur an. Für $T < T_{\text{c}}$ bleibt die integrierte magnetische Intensität im Rahmen der Fehlerbalken konstant bis zur tiefsten erreichten Temperatur $T = 0.036$ K. Die magnetische Ordnung wird also durch das Einsetzen der Supraleitung nicht verdrängt, was für eine mikroskopische Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung spricht.

um einen Lock-in-Übergang handelt. Der Propagationsvektor ändert sich stark von $(0.227 \ 0.227 \ 0.506)$ bei $T < T_{\text{LI}}$ auf $(0.237 \ 0.237 \ 0.536)$ bei $T = 1.2$ K.

Die integrierte magnetische Intensität in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wird durch den Lock-in-Übergang offensichtlich nicht beeinflusst. Sie verschwindet für $T \geq 1.3$ K und steigt für $T < 1.3$ K kontinuierlich an. Dies steht im Einklang mit den Messungen der spezifischen Wärme, aus denen T_{N} zu 1.29 K bestimmt wurde. Mit sinkender Temperatur wird der Anstieg der integrierten magnetischen Intensität schwächer, so dass diese innerhalb der Fehlerbalken schon für $T \leq 0.25$ K konstant bleibt. Lässt man den

Messfehler außer Acht und betrachtet die Absolutwerte an sich, hat die integrierte magnetische Intensität ein Maximum für $T = (0.11 \pm 0.01) \text{ K}$, also etwa bei T_c , und nimmt im supraleitenden Zustand der Probe ab, wenn auch sehr wenig. Diese Aussagen haben jedoch eher spekulativen Charakter, da die statistische Messgenauigkeit nicht ausreicht, um eine etwaige leichte Abnahme der integrierten magnetischen Intensität aufzulösen. Unbestritten ist jedoch, dass im supraleitenden Zustand die magnetische Intensität bis zu tiefsten Temperaturen erhalten bleibt, die magnetische Ordnung also nicht unterdrückt wird und keine räumliche Phasenseparation zwischen magnetischen und supraleitenden Volumina auftritt.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Intensität in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ stützt also das Szenario der Koexistenz zwischen Magnetismus und Supraleitung, das schon durch die unveröffentlichten μSR -Messungen von A. Amato nahegelegt wurde [128]. In CePt_3Si wurde ein sehr ähnlicher Verlauf beobachtet, mit einer nahezu konstanten integrierten magnetischen Intensität für $T < T_c$ [186].

7.3 Diskussion

Obwohl für Polykristalle sowohl des 2 % als auch des 10 % Ge-substituierten CeCu_2Si_2 die mikroskopische Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung diskutiert wird, kann dieses Szenario nur im Fall der 10 %igen Ge-Substitution durch Neutronenstreuexperimente an Einkristallen bestätigt werden. In $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ weisen diese stattdessen nach, dass das magnetisch geordnete Volumen im supraleitenden Zustand mit sinkender Temperatur nahezu verschwindet. Hier findet also eine Phasenseparation statt, wobei Supraleitung mit sinkender Temperatur die SDW verdrängt. In $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bleibt die magnetische Intensität im Gegensatz dazu im supraleitenden Zustand voll erhalten. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass ein möglichst kleines Verhältnis T_c/T_N koexistenzförderlich wirkt. Damit im Einklang stehen die von Kato und Machida in [82] ausgeführten Überlegungen für stark konkurrierende Zustände. Zu diesen gehören die Zustände gerader Parität, bei denen unter Translation $\Delta_{\vec{k}+\vec{Q}_{\text{AF}}} = +\Delta_{\vec{k}}$ gilt, z. B. der d_{xy} - und der isotrope s-Wellen-Paarzustand. Mit Kato und Machidas Berechnungen für d_{xy} - und s-Wellen-Symmetrie ist ebenso konsistent, dass der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$, also bei Konkurrenz zwischen Supraleitung und Magnetismus, vermutlich erster Ordnung ist, während die nicht vorhandene Hysterese in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ auf einen Übergang zweiter Ordnung hindeutet. Zustände gerader Parität und $\Delta_{\vec{k}+\vec{Q}_{\text{AF}}} = -\Delta_{\vec{k}}$, wie z. B. bei $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie, gehören zu den wenig konkurrierenden Zuständen, so dass hier auch bei $T_c \lesssim T_N$ immer ein Phasenübergang zweiter Ordnung in eine Koexistenzphase stattfindet.

Zur Konkurrenz zwischen einem SDW-Grundzustand und Supraleitung mit d_{xy} -Symmetrie wurden Modell-Rechnungen unter Annahme einer aus zwei Teilen bestehenden zweidimensionalen Fermi-Fläche ausgeführt [187]. Das daraus resultierende Phasendiagramm in Abhängigkeit vom effektiven „Hopping-Integral“ t_{eff} weist alle Charakteristika von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ auf. In einem begrenzten Wertebereich von t_{eff} verdrängen sich SDW und Supraleitung, und der Phasenübergang zwischen magne-

tischer und supraleitender Phase ist erster Ordnung. Bei niedrigeren t_{eff} findet ein Übergang zweiter Ordnung von der magnetisch geordneten Phase in eine Koexistenzphase statt. Ein sehr ähnliches Phasendiagramm ergibt sich bei Verwendung eines anisotropen s-Wellen-Paarzustands, der Minima dort aufweist, wo der d_{xy} -Zustand Nullstellen hat.

Für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ scheint also in Übereinstimmung mit [82] d_{xy} - oder die analoge anisotrope s-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung plausibel, so dass das Verhältnis T_c/T_N als bestimmende Größe für das Vorliegen von Konkurrenz oder Koexistenz von SDW und Supraleitung herangezogen werden kann (siehe Abbildung 2.3). Andererseits könnte eine weitere Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungen im Lock-in-Übergang des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung liegen. In beiden Verbindungen weisen Neutronenstreuexperimente einen Lock-in-Übergang nach; allerdings ist dieser in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ wesentlich stärker ausgeprägt als in der Probe mit 2 % Ge-Konzentration. Zudem gilt in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ $T_{\text{LI}} > T_c$, das heißt, beim Eintritt in den supraleitenden Zustand ist der Propagationsvektor stabil und wird durch die Supraleitung nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu findet der Lock-in-Übergang in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei $T_{\text{LI}} < T_c$ statt, der Propagationsvektor ändert sich also im supraleitenden Zustand weiterhin.

In diesem Zusammenhang stellt sich zunächst grundsätzlich die Frage nach der Natur des Lock-in-Übergangs in CeCu_2Si_2 . In vielen Systemen, die einen Lock-in-Übergang aufweisen, z. B. EuAs_3 [188], wird der Propagationsvektor der magnetischen Ordnung bei $T > T_{\text{LI}}$ durch das Nesting der Fermi-Fläche bestimmt und ist daher temperaturabhängig. Bei $T = T_{\text{LI}}$ rastet er dann auf kommensurable Werte ein, das heißt, die Gittereigenschaften bestimmen nunmehr die magnetische Ordnung, und der Propagationsvektor bleibt bei Änderung der Temperatur im Bereich $T < T_{\text{LI}}$ konstant. Diese Vorstellung kann nicht ohne Weiteres auf CeCu_2Si_2 übertragen werden, da hier auch bei $T < T_{\text{LI}}$ der Propagationsvektor keine einfachen kommensurablen Werte annimmt. Es kann daher nur spekuliert werden, ob auch in CeCu_2Si_2 bei $T < T_{\text{LI}}$ nicht mehr die Nesting-Eigenschaften der Fermi-Fläche allein den Propagationsvektor bestimmen, so dass das wahrscheinlich mit einer Änderung der Fermi-Fläche verbundene Einsetzen der Supraleitung bei $T_c < T_{\text{LI}}$ nicht mehr zu räumlicher Phasenseparation führt.

Eine Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Propagationsvektor der magnetischen Ordnung wird beispielsweise auch anhand des „Reentrant“-Verhaltens in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet [189]. Bei $T_c \approx 7.5 \text{ K}$ wird diese Verbindung supraleitend. Bei etwa gleicher Temperatur beginnen sich drei verschiedene magnetische Strukturen auszubilden, nämlich zwei spiralförmig modulierte, inkommensurable und eine kommensurable Struktur. Wenn mit sinkender Temperatur die Intensitäten der den verschiedenen Propagationsvektoren zuzuordnenden magnetischen Reflexe steigen, wird die Supraleitung unterdrückt. Für $T < 5.5 \text{ K}$ steigen die Reflexintensitäten der kommensurablen Struktur stark an, während die der beiden inkommensurablen Strukturen abnehmen und bei $T \approx 5 \text{ K}$ verschwinden. Gleichzeitig setzt für $T < 5 \text{ K}$ wieder Supraleitung ein. Dieses Verhalten wird dahingehend interpretiert, dass die spiralförmig modulierte magnetische Ordnung der Supraleitung abträglich ist, wohingegen kommensurable Ord-

nung und Supraleitung koexistieren können [190, 191, 192]. In diesem Zusammenhang fällt auf, dass Systeme, in denen Koexistenz zwischen Magnetismus und Supraleitung beschrieben wird, häufig kommensurable antiferromagnetische Strukturen aufweisen, so zum Beispiel UPd_2Al_3 [124], $CePt_3Si$ [179] und URu_2Si_2 [193].

Eine weitere Frage bleibt offen: Warum sprechen NQR-Messungen an Polykristallen des 2% Ge-substituierten $CeCu_2Si_2$ für Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung? Eine mögliche Ursache hierfür liegt im peritektischen Wachstum von $CeCu_2Si_2$ -Einkristallen, wodurch die Supraleitung schwächende Kristallfehler eingebaut werden könnten, die im Polykristall nicht auftreten. Es ist allerdings auch möglich, dass das bei NQR-Messungen detektierte Signal nur deshalb auf ein die gesamte Probe durchdringendes internes Magnetfeld schließen lässt, weil ein signifikanter Volumenanteil einer auch bei $T < T_c$ magnetisch geordneten Fremdphase vorliegt (siehe auch die nachfolgende Diskussion des Phasendiagramms).

7.4 Zusammenfassung und Phasendiagramme

An einem 0.75 g schweren Einkristall von $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ und einem 1.9 g schweren Einkristall von $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ wurden Messungen der Wärmekapazität, der Wechselfeldsuszeptibilität sowie elastische Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Mit zunehmender Ge-Konzentration wird die magnetische Ordnung stabilisiert und der supraleitende Zustand unterdrückt, wie die Messungen der spezifischen Wärme durch eine signifikante Erhöhung von T_N und Verminderung von T_c mit steigendem Ge-Gehalt zeigen.

Beide Verbindungen weisen bei $T > T_N$ NFF-Verhalten auf: $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ die für dreidimensionale antiferromagnetische Fluktuationen erwartete Abhängigkeit $(C - C_{nuk})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$, während in $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ $(C - C_{nuk})/T = g \ln(T_0/T)$ gilt.

Ein Lock-in-Übergang von einem temperaturabhängigen inkommensurablen Propagationsvektor zu einem konstanten inkommensurablen Propagationsvektor existiert in beiden Verbindungen. In $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ ist er allerdings nur wenig ausgeprägt, wohingegen die Änderung des Propagationsvektors bei $T > T_{LI}$ bei 10 % Ge-Substitution stark ist, so dass bei T_{LI} eine signifikante Anomalie in $(C - C_{nuk})/T$ auftritt. Bei $B = 8.0$ T wird in keiner der beiden Proben ein Lock-in-Übergang beobachtet. In $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ gilt $T_{LI} > T_c$. Im Gegensatz dazu ist in $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ $T_c > T_{LI}$ für $B \leq 0.7$ T.

Neutronenstreuexperimente belegen, dass in 2 % Ge-substituiertem $CeCu_2Si_2$, analog zum A/S-Typ, räumliche Phasenseparation zwischen supraleitenden und magnetisch geordneten Volumina auftritt, so dass der Übergang in den supraleitenden Zustand erster Ordnung und mit der Verdrängung der magnetischen geordneten Phase verbunden ist. Im Gegensatz dazu bildet sich in 10 % Ge-substituiertem $CeCu_2Si_2$ eine Koexistenzphase aus, was einen Phasenübergang zweiter Ordnung impliziert. Folgt man den in [82] angestellten Überlegungen, die das Vorliegen von Konkurrenz oder Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus auf die Größe des Verhältnisses T_c/T_N zurückführen, könnte eine d_{xy} - oder anisotrope s-Wellen-Symmetrie des Ordnungspara-

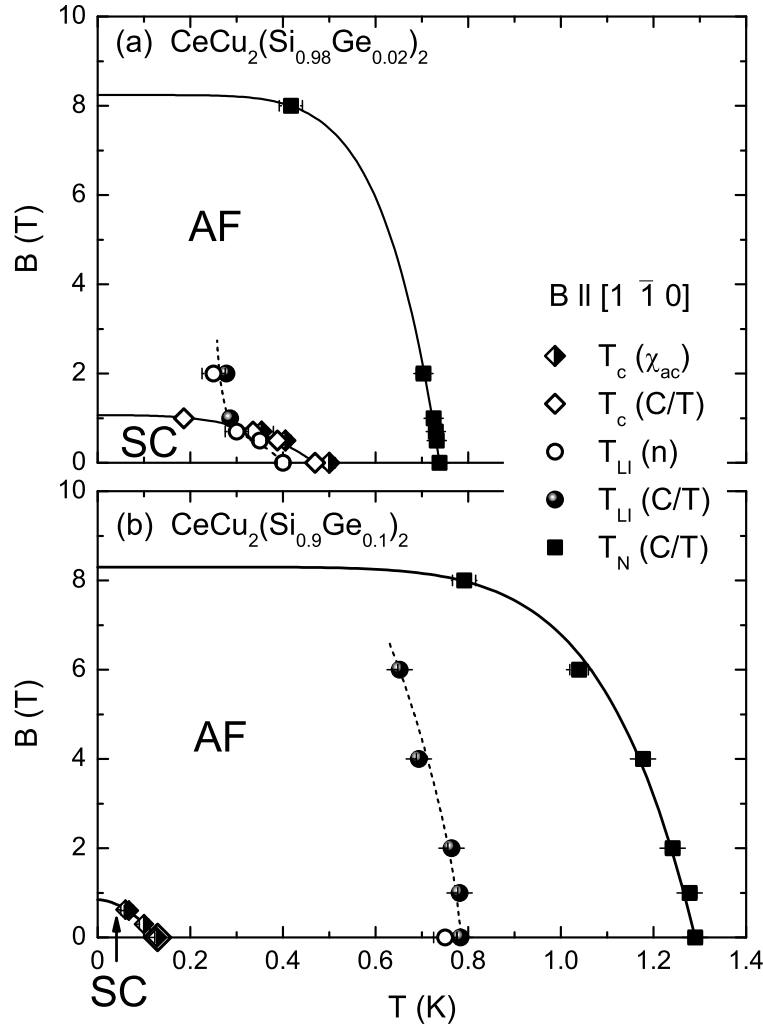


Abbildung 7.15: (a) B - T -Phasendiagramm für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$. T_c wird aus Messungen der spezifischen Wärme und der Wechselfeldsuszeptibilität ermittelt. T_{LI} wird aus der spezifischen Wärme und Neutronenstreuexperimenten bestimmt, und T_N aus der Entropiebalance am Phasenübergang in $(C - C_{\text{nuk}})/T$. Durchgezogene Linien kennzeichnen Fits mit Gleichung 5.14, die $B_{c2}(T = 0) = 1.1 \text{ T}$ und $B_c(T = 0) = 8.2 \text{ T}$ ergeben. Die gepunktete Linie dient der Verdeutlichung des Verlaufs von T_{LI} . Ist $T_{\text{LI}} < T_c$, scheint T_{LI} eher mit T_c zu skalieren; ist $T_{\text{LI}} > T_c$, eher mit T_N . (b) B - T -Phasendiagramm für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ bei $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$. T_c wird durch Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität bestimmt, wobei für $B = 0$ auch ein Wert aus Messungen von C/T vorliegt. T_{LI} kann aus Messungen der spezifischen Wärme und Neutronenstreuexperimenten abgeleitet werden. T_N wird durch die Entropiebalance am Phasenübergang in $(C - C_{\text{nuk}})/T$ ermittelt. Durchgezogene Linien kennzeichnen Fits mit Gleichung 5.14, die $B_{c2}(T = 0) = 0.8 \text{ T}$ und $B_c(T = 0) = 8.3 \text{ T}$ ergeben. Die gepunktete Linie dient der Verdeutlichung des Verlaufs von T_{LI} .

metern vorliegen. Gegen eine eindeutige d- oder s-Wellen-Symmetrie spricht der Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$. Zwar zeigt $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $T \lesssim T_c$ eine lineare Temperaturabhängigkeit; bei tiefen Temperaturen liegt jedoch wie im A/S- und S-Typ exponentielles oder T^2 -Verhalten vor.

Der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand wurde in beiden Verbindungen

durch Messungen von χ_{ac} nachgewiesen, wobei in $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ der Übergangsbereich zwar klein ist, sich jedoch auch für $T \rightarrow 0$ keine Sättigung einstellt, was darauf zurückzuführen ist, dass sich in der Koexistenzphase kein perfekter Diamagnetismus ausbildet.

Die Ergebnisse aller Messungen sind in den Phasendiagrammen 7.15 (a) und (b) und in den Tabellen A.4 und A.5 im Anhang A zusammengefasst. Aus der Anpassung von Gleichung 5.14 an das kritische Feld der Supraleitung $B_{c2}(T)$ oder das kritische Feld der SDW-Phase $B_c(T)$ folgt für 2% Ge-Substitution $B_{c2}(T=0) = (1.07 \pm 0.01)$ T, $n = (3.26 \pm 0.11)$ bzw. $B_c(T=0) = (8.24 \pm 0.17)$ T, $n = (6.17 \pm 0.48)$. Für den Anstieg der B_{c2} -Kurve bei $T_c(B=0)$ erhält man

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c(B=0)} = -\frac{nB_{c2}(T=0)}{T_c(B=0)} = (-7.4 \pm 0.4) \text{ T/K}. \quad (7.6)$$

Für $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ ergeben Fits von Gleichung 5.14 $B_{c2}(T=0) = (0.85 \pm 0.07)$ T, $n = (1.82 \pm 0.29)$ bzw. $B_c(T=0) = (8.30 \pm 0.42)$ T, $n = (6.67 \pm 0.85)$. Mit diesen Werten folgt für den Anstieg der B_{c2} -Kurve bei $T_c(B=0)$

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c(B=0)} = (-12.1 \pm 3.4) \text{ T/K}. \quad (7.7)$$

Bei 2 % Ge-Substitution hat der Anstieg der B_{c2} -Kurve einen mit dem A/S-Typ (-6.1 T/K) vergleichbaren Wert, was auf eine ähnliche Quasiteilchenmasse und damit Hybridisierungsstärke zwischen den 4f- und den Leitungselektronen hindeutet. In $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ ist der Betrag des Anstiegs größer als bei 2 % Ge-Substitution und im A/S-Typ, obwohl die Hybridisierungsstärke mit steigender Ge-Konzentration abnimmt. Wie im nächsten Kapitel ausgeführt, kann dies auf mit steigender Ge-Konzentration zunehmende Unordnungseffekte hindeuten. Auffällig ist auch, dass das Verhältnis der kritischen Felder B_{c2} für $x = 0.1$ und $x = 0.02$ etwa 0.8 beträgt, das Verhältnis der Übergangstemperaturen T_c aber nur etwa 0.25.

Die B - T -Phasendiagramme aus Abbildung 7.15 werfen die Frage nach dem Verhalten des Lock-in-Übergangs auf. Zum einen ist ungeklärt, ob der Lock-in-Übergang in einem kritischen Endpunkt oder einem trikritischen Punkt verschwindet. Bei $B = 8.0$ T weist zwar keine der beiden Verbindungen noch einen Lock-in-Übergang auf, allerdings könnte dies auch der Tatsache geschuldet sein, dass die SDW-Phasengrenze sehr flach geschnitten wird und der breite Übergang bei T_N einen weiteren Übergang überdeckt. Dass die spezifische Wärme bei $B = 6.0$ T nur noch ein sehr kleines Maximum bei T_{LI} zeigt, könnte eher in Richtung eines kritischen Endpunkts im Bereich 6 T bis 8 T deuten.

Zum anderen wird durch das Phasendiagramm für 10 % Ge-Substitution deutlich, dass T_{LI} annähernd mit T_N skaliert, wie es auch im A-Typ der Fall ist. Dies gilt aber nicht, wenn $T_{LI} < T_c$, wie bei 2 % Ge-Substitution zu erkennen. Hier scheint bei $B \leq 0.7$ T T_{LI} eher an T_c gekoppelt, während sich bei $B \geq 1.0$ T, wenn $T_{LI} > T_c$ oder keine Supraleitung auftritt, der Anstieg der T_{LI} -Phasengrenze signifikant ändert und die übliche Skalierung mit T_N wieder einzusetzen scheint. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnten Fremdphasen sein, zum Beispiel in Form von reinem

CeCu_2Si_2 des A-Typs oder von Regionen mit erhöhter Ge-Konzentration. Die Existenz von Fremdphasen hätte zur Folge, dass die magnetische Ordnung in der Majoritätsphase $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei Einsetzen der Supraleitung verdrängt wird, in der Minoritätsphase jedoch erhalten bleibt. Im Einklang damit steht die Beobachtung einer nicht vollständig verschwindenden magnetischen Intensität bei tiefsten Temperaturen. Die magnetische Intensität im Nullfeld ist bei $T = 0.08 \text{ K}$ etwa zehnmal kleiner als bei 0.5 K , etwa 10 % der Probe bleiben also im gesamten Temperaturbereich magnetisch geordnet. Unter dieser Annahme ist der Lock-in-Übergang mit $T_{\text{LI}} < T_c$ auf die Fremdphase zurückzuführen und skaliert nur insofern mit T_c , als dass bei $T = T_{\text{LI}}$ der magnetische Volumenanteil der Majoritätsphase durch das Einsetzen der Supraleitung schon jeweils so weit verringert wird, dass die Minoritätsphase detektierbare Effekte hervorruft. Das Konstantwerden von $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ wäre damit nicht die Signatur des Lock-ins des Propagationsvektors der Majoritätsphase, sondern durch einen leicht anderen Propagationsvektor in der Minoritätsphase hervorgerufen. So kann auch das in Abbildung 7.6(a) gezeigte ungewöhnliche Verhalten des Propagationsvektors gedeutet werden: $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ bei $T < T_{\text{LI}}$ unterscheidet sich deshalb bei $B = 0, 0.5 \text{ T}$ und 0.7 T von den bei $B = 2.0 \text{ T}$ detektierten Werten, weil nur bei 2.0 T wirklich die magnetische Ordnung der durch T_N gekennzeichneten Majoritätsphase verfolgt wird.

Gegen das Konzept der Fremdphasen spricht, dass in der spezifischen Wärme keine zusätzlichen Phasenübergänge in der Nähe von T_N beobachtet werden. Allerdings ist das mit T_N assoziierte Maximum zwar schärfer als im A/S-Typ, der Übergangsbereich, in dem die Entropiebalance angewendet wird, jedoch breiter. Des Weiteren sind die den Fremdphasen zugeordneten magnetischen Reflexe bei $B = 0$ und 0.5 T und tiefsten Temperaturen nur unwesentlich gegenüber der Auflösung und den bei $T \approx T_c$ beobachteten Reflexen verbreitert (vgl. Abbildung 7.5). Dies entspricht einer Korrelationslänge der magnetischen Ordnung bei tiefsten Temperaturen in der Größenordnung von 200 \AA , es müssten also große Cluster magnetisch geordnet bleiben.

Auch bei 10 % Ge-Substitution kann die Existenz von im gesamten Temperaturbereich magnetisch geordneten Fremdphasen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings sprechen hier zwei Punkte dennoch für die Ausbildung einer Koexistenzphase: Zum ersten zeigen Magnetisierungs- und μSR -Messungen [134, 135], dass ein großes Probenvolumen supraleitend wird und gleichzeitig das magnetische Moment konstant bleibt. Zum zweiten ist der in den Messungen der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität beobachtete Phasenübergang zweiter Ordnung.

8 CeCu_2Si_2 und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$: Vergleich

Kopplungskonstanten $|J|$ im System CeCu_2Si_2

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, weist CeCu_2Si_2 bei leichter Änderung der chemischen Zusammensetzung ein vielfältiges Verhalten das Wechselspiel zwischen magnetischer Ordnung und Supraleitung betreffend auf. Dies lässt sich zu einem Großteil auf die Änderung der Austauschkopplung $|J|$ bzw. der Hybridisierung zwischen 4f- und Leitungselektronen zurückführen. Aus früheren systematischen Studien [110, 135] wurde das in Abbildung 4.1(c) dargestellte Phasendiagramm abgeleitet. Mit zunehmender Hybridisierung ändern sich die Grundzustandseigenschaften von CeCu_2Si_2 -Kristallen von perkolativer Supraleitung innerhalb einer magnetisch geordneten Phase (A-Typ) über Verdrängung der magnetischen Ordnung durch Volumensupraleitung (A/S-Typ) zu kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen innerhalb einer supraleitenden Phase (S-Typ). Der QKP befindet sich dabei zwischen dem A/S-Typ und dem S-Typ. Wie durch das Doniach-Diagramm impliziert, schwächt demnach die Verstärkung der Hybridisierung die magnetische Ordnung und stabilisiert die Supraleitung in CeCu_2Si_2 . Eine Erhöhung der Hybridisierungsstärke kann in CeCu_2Si_2 durch das Anlegen von Druck erreicht werden.

Bei Substitution von Si durch Ge wird die Hybridisierungsstärke verringert. Bei 2% Ge-Substitution zeigen sich die gleichen Grundzustandseigenschaften wie im A/S-Typ. Bei Erhöhung der Ge-Konzentration wird jedoch nicht zum A-Typ analoges Verhalten beobachtet, sondern es bildet sich bei tiefen Temperaturen eine Koexistenzphase zwischen Magnetismus und Volumensupraleitung heraus, die in reinem CeCu_2Si_2 nicht auftritt. Die Hybridisierungsstärke ist demnach nicht der einzige die Grundzustandseigenschaften bestimmende Kontrollparameter. Vielmehr scheinen die kleinen strukturellen Unterschiede durch Einbau von Stapelfehlern und Cu-Si-Platztausch, die sich bei der Elektronendichtebestimmung im reinen System zwischen den einzelnen Typen andeuten [113], einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung auszuüben. Diese Gitterfehler könnten bei Ge-Substitution gehäuft oder vermindert auftreten und so Bedingungen schaffen, die zu einer Koexistenzphase bei 10% Ge-Gehalt führen statt, wie im A-Typ, zu Filament-Supraleitung, die magnetisch geordnete Cluster begrenzt. Demzufolge scheint es nicht gerechtfertigt, eine direkte Analogie zwischen dem Ge-Gehalt x und der Hybridisierungsstärke zu ziehen, wie beispielsweise durch das Phasendiagramm in [187] impliziert.

Die verschiedenen Kopplungskonstanten $|J|$ bzw. Hybridisierungsstärken im System CeCu_2Si_2 wirken sich auch auf die spezifische Wärme bei $T > T_N$ (bzw. $T > T_c$

im S-Typ) aus. Bis $T \approx 4.0\text{ K}$ gilt im A/S-Typ, S-Typ und bei 2 % Ge-Substitution $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$, während im A-Typ und bei 10 % Ge-Substitution $(C - C_{\text{nuk}})/T$ proportional zu $\ln(T_0/T)$ ist. Im SCR-Ansatz von Moriya und Takimoto wird für das SDW-Szenario die Abhängigkeit von C/T von $-\sqrt{T}$ in der unmittelbaren Nähe eines QKP mit dreidimensionalen antiferromagnetischen Fluktuationen vorausgesagt [54]. Bei Temperaturen, die den Bereich, in dem $C/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ gilt, übersteigen, wird dann $C/T \propto -\ln T$ erwartet. Für das System $CeCu_2Si_2$ erscheint es naheliegend, dass diese Änderung der Proportionalität nicht nur bei Entfernung vom QKP durch Erhöhung der Temperatur, sondern auch durch Vergrößerung der Differenz $|J - J_c|$ erfolgen kann. Durch die spezifische Wärme wird demnach bestätigt, dass sowohl im A-Typ als auch durch Erhöhung der Ge-Konzentration die Hybridisierung der 4f- und Leitungselektronen so verringert wird, dass sich der Abstand zum QKP erhöht.

Die Änderung des Temperaturverhaltens von C/T in Abhängigkeit vom Abstand des Kontrollparameters zu seinem kritischen Wert wird beispielsweise auch im System $CeIn_{3-x}Sn_x$ beobachtet [194]. Als Kontrollparameter dient die Sn-Konzentration x . Am QKP bei $x_c \approx 0.67$ wird die antiferromagnetische Ordnung vollständig unterdrückt. Für $x = 0.55$ und $x = 0.6$ kann C/T durch eine logarithmische Temperaturabhängigkeit beschrieben werden, während für $x = 0.65$ $C/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$ gilt.

Magnetische Eigenschaften

Bis auf den S-Typ zeigen alle untersuchten $CeCu_2Si_2$ - bzw. $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ -Typen bei $T \leq T_N$ langreichweitige magnetische Ordnung in Form einer SDW, deren Propagationsvektor durch den Nesting-Vektor der Fermi-Fläche der schweren Quasiteilchen bestimmt wird. Innerhalb der magnetisch geordneten Phase tritt in allen Fällen ein Lock-in-Übergang bei T_{LI} auf. Dabei ist das Verhältnis T_{LI}/T_N bei kleinen Feldern $B \leq 2.0\text{ T}$ jeweils nahezu feldunabhängig und beträgt im A-Typ $T_{LI}/T_N \approx 0.47$, im A/S-Typ 0.45 und in $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ 0.61. Nur in $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ ist T_{LI}/T_N stark feldabhängig und ändert sich zwischen $B = 0$ und 1.0 T von 0.54 auf 0.39, was auf die Ausbildung einer Minoritätsphase mit höherem Ge-Gehalt hinweist, wie in Abschnitt 7.4 diskutiert. T_{LI}/T_N ist am größten in $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$, da sich T_{LI} und T_N mit steigendem Ge-Gehalt annähern und bei $x = 0.25$ sogar nicht zu trennen sind, wie aus Abbildung 4.8 zu entnehmen ist.

Bei $T < T_{LI}$ ist der Propagationsvektor der magnetischen Ordnung, einschließlich der kurzreichweitigen Korrelationen im S-Typ, in allen Typen des reinen $CeCu_2Si_2$ sowie in $CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2$ nahezu gleich, was darauf schließen lässt, dass auch die Form der Fermi-Fläche gleich ist. Er beträgt $\vec{\tau}(\text{A-Typ}) = (0.215 \ 0.215 \ 0.530)$ [118], $\vec{\tau}(\text{A/S-Typ}) = (0.215 \ 0.215 \ 0.525)$ [103], $\vec{\tau}(\text{S-Typ}) = (0.215 \ 0.215 \ 0.542)$ und $\vec{\tau}(CeCu_2(Si_{0.98}Ge_{0.02})_2) = (0.209 \ 0.209 \ 0.520)$. Bei 10 % Ge-Substitution ergibt sich unterhalb des Lock-in-Übergangs $\vec{\tau}(CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2) = (0.227 \ 0.227 \ 0.506)$, also eine größere h - und kleinere l -Komponente. Der Propagationsvektor befindet sich damit deutlich näher an einer einfachen kommensurablen Struktur wie $\vec{\tau} = (0.25 \ 0.25 \ 0.5)$ als in den anderen untersuchten Typen. Außerdem ist $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ die einzige der betrachteten Verbindungen, für die $T_c < T_{LI}$ gilt. Wie in Abschnitt 7.3 ausgeführt, ist in diesen beiden Besonderheiten eine Ursache für die Existenz der Koexistenzphase

in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ zu suchen, während im A/S-Typ und in $(\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2)$ Supraleitung und Magnetismus miteinander konkurrieren. Des Weiteren ändern sich bei $T > T_{\text{LI}}$ die Komponenten des Propagationsvektors in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ etwa doppelt so stark wie beispielsweise in CeCu_2Si_2 des A-Typs [118].

Supraleitende Eigenschaften

In CeCu_2Si_2 des A/S-Typs, S-Typs und in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ kann die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand über einen ausgedehnten Temperaturbereich von 0.5 K und mehr verfolgt werden. Abbildung 8.1 zeigt einen Vergleich zwischen C/T bei $B = 0$ bzw. $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bei $B = 0.5$ T. Bei $B = 0$ (Teilbild (a)) ist T_c im A/S-Typ und bei 2 % Ge-Substitution annähernd gleich, wobei das Maximum bei T_c im A/S-Typ deutlich breiter ist. Bei $B = 0.5$ T (Teilbild (b)) wird T_c im A/S-Typ etwas stärker unterdrückt. Es fällt auf, dass bei $B = 0$ für $T < 0.2$ K C/T in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ nahezu äquivalent zu C/T im S-Typ ist. Der A/S-Typ hingegen weist einen signifikant größeren Beitrag normalleitender Elektronen γ_0 auf, und C/T unterscheidet sich, anders als erwartet, deutlich von C/T im 2% Ge-substituierten Fall. Als mögliche Ursache für den größeren Anteil normalleitender Elektronen im A/S-Typ kommen Fremdphasen in Frage, die weder supraleitend noch magnetisch geordnet sind. Wie den vorangegangenen Kapiteln zu entnehmen, entspricht $C_s/\gamma_n T_c$ im A/S-Typ am ehesten dem im Rahmen der BCS-Theorie berechneten Verlauf. Allerdings trifft genauso die Aussage zu, dass C/T im Temperaturbereich $0.15 \text{ K} < T < (T_c - 0.1 \text{ K})$ für alle drei Verbindungen eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweist, die bei tiefen Temperaturen in eine T^2 - oder exponentielle Abhängigkeit übergeht.

Das Inset zu Abbildung 8.1 zeigt einen Vergleich der magnetischen Phasendiagramme aller supraleitenden Proben, wobei sowohl B als auch T jeweils auf $T_c(B = 0)$ normiert sind. Die große Ähnlichkeit in den supraleitenden Eigenschaften nahe T_c zwischen dem A/S-Typ und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ zeigt sich darin, dass die normierten Phasendiagramme annähernd deckungsgleich verlaufen. Der Anstieg dB_{c2}/dT an der Stelle $T = T_c(B = 0)$ ist in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ kleiner als im S-Typ, der den größten Anstieg zeigt. Allerdings weist $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ ein deutlich größeres normiertes kritisches Feld $B_{c2}/T_c(B = 0)$ für $T/T_c \rightarrow 0$ auf als alle anderen untersuchten Verbindungen. Da $B_{c2} \propto \kappa$, wobei κ den Ginzburg-Landau-Parameter und damit das Verhältnis aus Eindringtiefe und Kohärenzlänge eines Supraleiters darstellt, lässt dies auf eine überproportional starke Erhöhung von κ bei 10 % Ge-Substitution schließen. Dies könnte darauf hindeuten, dass die elektronische mittlere freie Weglänge durch Unordnungseffekte aufgrund steigender Ge-Konzentration reduziert wird [73]. In [140] wird die Änderung des normierten magnetischen Phasendiagramms in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs durch Anlegen hydrostatischen Drucks auf eine Modifizierung der Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung zurückgeführt. Inwieweit diese Interpretation auch auf $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ anwendbar ist, soll aufgrund der erwähnten Unordnungseffekte und ihres Einflusses auf den Ginzburg-Landau-Parameter hier nicht näher beleuchtet werden.

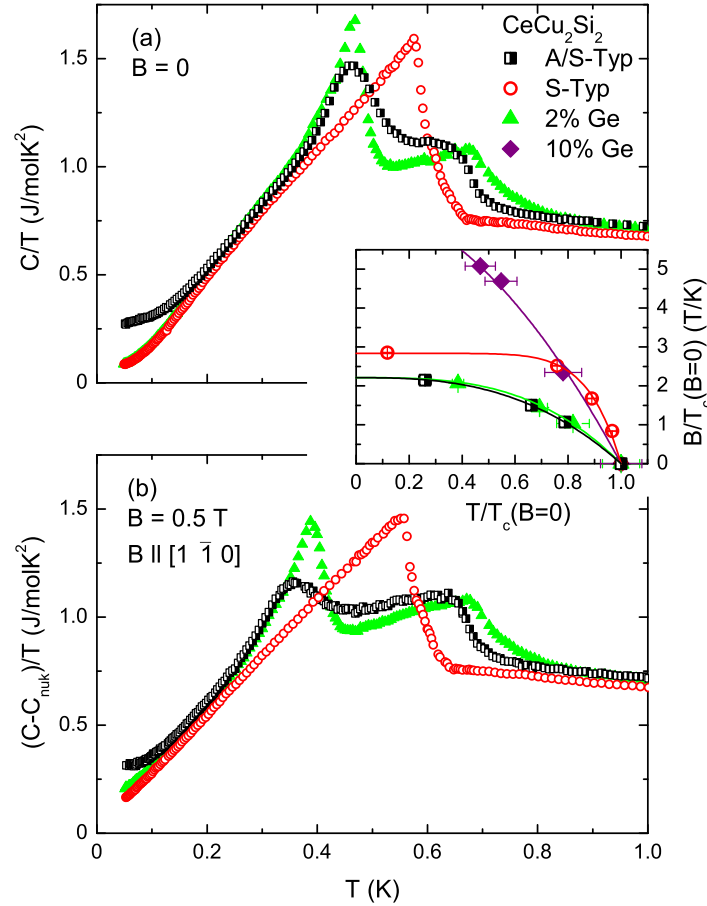


Abbildung 8.1: Vergleich zwischen der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs, S-Typs und von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ bei (a) $B = 0$ und (b) $B = 0.5$ T, wobei das Magnetfeld parallel zur $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung angelegt wurde. Das Inset zeigt einen Vergleich der B - T -Phasendiagramme von CeCu_2Si_2 des A/S-Typs und S-Typs sowie von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$. Magnetfeld und Temperatur sind auf das für die jeweilige Verbindung ermittelte $T_c(B = 0)$ normiert.

Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung

Welche Schlussfolgerungen können aus den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen für die Ordnungsparametersymmetrie der Supraleitung in CeCu_2Si_2 gezogen werden? Hierzu sollte man zunächst anmerken, dass die Bestimmung der Ordnungsparametersymmetrie aus Messungen der spezifischen Wärme häufig nicht eindeutig erfolgen kann. So wird bei konventioneller, isotroper s-Wellen-Supraleitung eine exponentielle Temperaturabhängigkeit für $T < 0.35 T_c$ erwartet [142]. Im Fall anisotroper s-Wellen-Supraleitung, die durch einen nicht verschwindenden Ordnungsparameter gekennzeichnet ist, zeigt die spezifische Wärme allerdings nur bei sehr tiefen Temperaturen die exponentielle Temperaturabhängigkeit, wobei die Ausdehnung dieses Bereichs mit wachsender Ausprägung der Anisotropie kleiner wird. Oberhalb des exponentiellen Bereichs ist beispielsweise eine etwa lineare Abhängigkeit $C_s/T \propto T$ beobachtbar [195]. Auch bei konventionellen Supraleitern mit starker Kopplung wird unter Umständen keine

exponentielle Temperaturabhängigkeit, sondern $C_s/T \propto T^2$ beobachtet [196]. Das für die Seltenerd-Nickel-Borborbide vorgeschlagene (s+g)-Modell erzeugt eine etwa lineare Temperaturabhängigkeit von C_s/T , die um einen zu T^2 proportionalen Anteil ergänzt wird [197].

Auch in CeCu_2Si_2 ergeben die Messungen der spezifischen Wärme unter einfachen Annahmen kein konsistentes Bild. C/T bei $B = 0$ verhält sich bei tiefen Temperaturen wie für eine punktförmig auf der Fermi-Fläche verschwindende oder isotrope Energielücke ohne Nullstellen berechnet, und geht dann in den für linienförmige Nullstellen erwarteten Verlauf über. Von der in der BCS-Theorie erwarteten Temperaturabhängigkeit gibt es große Abweichungen. Daher ist die einzige Aussage, die anhand der Messungen der spezifischen Wärme definitiv getroffen werden kann, die, dass keine konventionelle s-Wellen-Supraleitung vorliegt. Das für CeCu_2Si_2 unerwartete Tieftemperaturverhalten von C/T wie $\gamma_0 + \tilde{\zeta}T^2$ bei $B = 0$ kann verursacht werden durch Superposition einer konstanten elektronischen Zustandsdichte mit einer Zustandsdichte, die linear von T abhängt („V-shaped gap“) [198]. Dies impliziert d-Wellen-Supraleitung, wobei kleine Bereiche der Fermi-Fläche auch für $T \rightarrow 0$ normalleitend bleiben. Gestützt wird diese Interpretation der spezifischen Wärme von CeCu_2Si_2 bei tiefsten Temperaturen dadurch, dass beispielsweise auch in UPd_2Al_3 C/T durch $\gamma_0 + \tilde{\zeta}T^2$ beschrieben werden kann [199]. Dieser Deutung entgegen steht, dass bei $B > 0$ für CeCu_2Si_2 des S-Typs mit d-Wellen-Symmetrie kompatibles Verhalten bis zu tiefsten gemessenen Temperaturen beobachtet wird, also $C_s/T \propto T$.

Wie in Abschnitt 6.2.4 ausgeführt, können aufgrund der Neutronenstreuexperimente an CeCu_2Si_2 des S-Typs zwei Bedingungen an die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung gestellt werden. Erstens werden bei durch antiferromagnetische Spinfluktuationen vermittelter Cooper-Paar-Kopplung anisotrope Paarzustände mit gerader Parität (Spin-Singulett) favorisiert, also anisotrope s-Wellen- oder d-Wellen-Zustände, während isotrope s-Wellen-Zustände oder solche mit ungerader Parität, also p-Wellen-Zustände, unterdrückt werden [2]. Zweitens erfordert das Auftreten einer Spinanregungslücke einen Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters bei Translation um \vec{Q}_{AF} , wie in [168] ausgeführt. Dies spricht für $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie. In [3] wird außerdem gezeigt, dass $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie bei paramagnonenvermittelter Kopplung wahrscheinlicher als d_{xy} -Symmetrie ist. Eine Analyse von Messungen der spezifischen Wärme unter Druck an CeCu_2Si_2 des A/S-Typs deutet auf $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie bei niedrigen und d_{xy} -Symmetrie bei hohen Drücken hin [140].

In $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x \leq 0.1$ sollte, der in Abschnitt 7.3 präsentierten Argumentation folgend, d_{xy} - oder die analoge anisotrope s-Wellen-Symmetrie vorliegen. Dies steht offensichtlich im Widerspruch zu den Ergebnissen an CeCu_2Si_2 des S-Typs. Ein Wechsel der Ordnungsparametersymmetrie zwischen dem reinen und substituierten System von $d_{x^2-y^2}$ - zu d_{xy} -Symmetrie kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint jedoch eher unwahrscheinlich, da sich der Nesting-Vektor und damit die Form der Fermi-Fläche nicht gravierend ändert.

Als Erklärungsansätze für widersprüchliche Messergebnisse in den Hoch- T_c -Kupraten und anderen unkonventionellen Supraleitern werden gemischte Szenarien für die Ordnungsparametersymmetrie diskutiert. So kann durch leichte Anisotropien in den

Kupferoxid-Ebenen ($d + s$)-Wellen-Symmetrie induziert werden [200, 201]. Ebenso ist die Möglichkeit eines gemischten ($d_{x^2-y^2} + d_{xy}$)-Wellen-Zustands aufgezeigt worden [202]. In den Eisenarsenid-Supraleitern wird verstärkt ein erweitertes s -Wellen-Modell („extended s -wave“) in Betracht gezogen [203]. Die Anwendung ähnlicher Konstruktionen auf $CeCu_2Si_2$ ist bisher nicht untersucht worden.

Experimentellen Aufschluss über die Frage der Ordnungsparametersymmetrie können Messanordnungen geben, bei denen die Abhängigkeit des kritischen Stroms eines Josephson-Kontakts von der Phase der Cooper-Paar-Wellenfunktion ausgenutzt wird [204, 205]. Auf $CeCu_2Si_2$ wurde die Josephson-Punktkontaktspektroskopie bisher allerdings nicht angewendet.

9 Zusammenfassung

Diese Arbeit ist der systematischen Studie des Wechselspiels zwischen Magnetismus und Supraleitung im Schwere-Fermionen-System CeCu_2Si_2 gewidmet. Dazu wurden im Temperaturbereich $0.05 \text{ K} \leq T \leq 4.0 \text{ K}$ und in äußeren Magnetfeldern $B \leq 8.0 \text{ T}$ Messungen der spezifischen Wärme C , der Wechselfeldsuszeptibilität χ_{ac} und Neutronenstreuexperimente an Einkristallen verschiedener CeCu_2Si_2 -Typen ohne und mit leichter Substitution von Si durch Ge durchgeführt. Eine Besonderheit liegt darin, dass die Messungen von C und χ_{ac} an denselben großen Kristallen vorgenommen wurden wie die Neutronenstreuexperimente. Dies ist in CeCu_2Si_2 von spezieller Bedeutung, da aufgrund der Nähe zu einer magnetischen Instabilität bereits kleinste Änderungen der chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Grundzustände hervorrufen können.

Dass die verschiedenen CeCu_2Si_2 -Typen vor allem durch die Variation der Austauschkopplung zwischen 4f- und Leitungselektronen charakterisiert werden, zeigt sich auch in der spezifischen Wärme des Normalzustands. Im A/S- und S-Typ sowie in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$, in denen die Austauschkopplung näher am kritischen Wert liegt, ist $(C - C_{\text{nuk}})/T = \gamma_0^* - a\sqrt{T}$, während im A-Typ und in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ $(C - C_{\text{nuk}})/T = g \ln(T_0/T)$ gilt.

Mit Hilfe von Neutronenspinechomessungen konnte nachgewiesen werden, dass in CeCu_2Si_2 des A-Typs das Einsetzen perkolativer Supraleitung, die keine Anomalie in C verursacht, nicht nur die Korrelationslänge der magnetischen Ordnung herabsetzt, sondern auch ihre Fluktuationsrate erhöht. Die Volumensupraleitung im A/S-Typ ruft solche Effekte nicht hervor. Hier bleibt die magnetische Ordnung bis zu ihrem Verschwinden auch bei $T < T_c$ langreichweitig im Rahmen der Auflösung der Neutronenstreuungsmessungen und die Fluktuationsrate niedrig.

Durch Substitution von Si mit Ge wird T_N erhöht und T_c verringert. Gestützt auf Cu-NQR- [131] und μSR -Messungen [134, 135] an Polykristallen wurde postuliert, dass Magnetismus und Supraleitung in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x \leq 0.1$ mikroskopisch koexistieren. Das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0.02$ und $x = 0.1$ im Rahmen dieser Arbeit lag darauf, dies nachzuprüfen. Durch Neutronenstreuung in Kombination mit Messungen von χ_{ac} konnte gezeigt werden, dass nur in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ mikroskopische Koexistenz vorliegt, während sich in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ magnetisch geordnete und supraleitende Volumina verdrängen. Bei 2 % Ge-Konzentration findet also eine räumliche Phasenseparation in magnetische und supraleitende Bereiche statt. Zwei Erklärungsansätze für das unterschiedliche Verhalten wurden in dieser Arbeit diskutiert: Zum einen zeigen theoretische Betrachtungen zum Wechselspiel zwischen SDW-Ordnung und Supraleitung, dass sich ein möglichst kleines Verhältnis T_c/T_N koexistenzförderlich auswirkt [82]. Dieser Ansatz impliziert,

dass in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ der Ordnungsparameter der Supraleitung d_{xy} - oder eine analoge anisotrope s-Wellen-Symmetrie aufweist. Der zweite Erklärungsansatz stützt sich auf die Beobachtung des Lock-in-Übergangs des Propagationsvektors der magnetischen Ordnung in C und Neutronenstreuexperimenten, wobei bei Koexistenz $T_c < T_{\text{LI}}$ und bei Konkurrenz $T_c > T_{\text{LI}}$ gilt. Daraus kann als Bedingung für Koexistenz abgeleitet werden, dass der Propagationsvektor nicht mehr ausschließlich durch das Nesting der Fermi-Fläche bestimmt sein darf.

Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit wurden an CeCu_2Si_2 des S-Typs gewonnen. Im S-Typ treten Volumensupraleitung sowie kurzreichweitige magnetische Korrelationen an Impulsüberträgen \vec{Q}_{AF} auf, die dem Nesting-Vektor der Fermi-Fläche entsprechen [5]. Als Kopplungsmechanismus für Supraleitung in der Nähe eines quantenkritischen Punkts des SDW-Typs gelten auch als Paramagnonen bezeichnete antiferromagnetische Spinfluktuationen [3]. Erstmals ist es gelungen, durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte inelastische Neutronenstreuexperimente das magnetische Anregungsspektrum in CeCu_2Si_2 des S-Typs zu bestimmen und zu zeigen, dass die Ergebnisse konsistent mit paramagnonenvermittelter Supraleitung sind. Diese favorisiert $d_{x^2-y^2}$ -Paarzustände.

Während das magnetische Anregungsspektrum von CeCu_2Si_2 des S-Typs im normalleitenden Zustand quasielastisch ist, zeigt sich im supraleitenden Zustand ein breites, inelastisches Signal. Es existiert also eine Spinanregungslücke, die bei $T = T_c$ verschwindet. Die Größe der Spinanregungslücke bei $T \ll T_c$, $\hbar\omega_{\text{gap}} \approx 0.2 \text{ meV}$, ist mit verschiedenen Abschätzungen für die Quasiteilchenanregungslücke des supraleitenden Zustands konsistent. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt dem in der BCS-Theorie für die Quasiteilchenanregungslücke vorhergesagten Verlauf. Sowohl im normal- als auch im supraleitenden Zustand stellt \vec{Q}_{AF} den Ausgangspunkt einer gedämpften, propagierenden Mode dar. Die unter Annahme einer linearen Dispersion ermittelte Geschwindigkeit der Mode lässt auf die nötige Retardierung der paramagnonenvermittelten Kopplung der schweren Quasiteilchen schließen.

Die in CeCu_2Si_2 des S-Typs beobachtete Spinanregungslücke weist zwar Ähnlichkeiten mit der Spinresonanz in Hoch- T_c -Kuprat- [7, 8, 9] und Schwere-Fermionen-Supraleitern wie UPd_2Al_3 [89] und CeCoIn_5 [165] auf. In dieser Arbeit wird allerdings anhand detaillierter Messungen der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Anregungsspektrums bei $B \approx B_c(T = 0)$ gezeigt, dass für CeCu_2Si_2 die Nähe zu einem QKP vom SDW-Typ eine signifikant größere Rolle spielt, so wie auch in CePd_2Si_2 [4]. Darauf deutet insbesondere das „slowing down“ der Spinfluktuationen bei Annäherung an den QKP hin.

Die Anpassung theoretischer Modelle an die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen $T \leq T_c/2$ kann Aufschluss über die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung geben. Weder in CeCu_2Si_2 des A/S-Typs oder des S-Typs noch in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$ lieferten Fits der spezifischen Wärme eindeutige Aussagen. Vielmehr zeigt C in einem begrenzten Temperaturbereich das für linienförmig ausgeprägte Nullstellen des Ordnungsparameters auf der Fermi-Fläche erwartete Verhalten, während jeweils bei tiefsten Temperaturen die für punktförmige oder keine Nullstellen vorhergesagte Abhängigkeit zu beobachten ist. Wie oben geschildert, deuten Ergebnisse

anderer Messmethoden in CeCu_2Si_2 und $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ auf d-Wellen-Symmetrie hin, also linienförmige Nullstellen.

Zur Klärung der Frage der Ordnungsparametersymmetrie der Supraleitung sind weitere Messungen an CeCu_2Si_2 vonnöten, z. B. Josephson-Punktkontaktspektroskopie oder winkelaufgelöste Messungen der thermischen Leitfähigkeit und spezifischen Wärme. Außerdem ist es wünschenswert, andere supraleitende CeCu_2Si_2 -Typen, wie den A/S-Typ, auf die Existenz einer Spinanregungslücke hin zu untersuchen.

Das bedeutendste Ergebnis dieser Arbeit ist der Nachweis paramagnonenvermittelter Supraleitung in der Nähe eines QKP in CeCu_2Si_2 des S-Typs. Ob dieser Kopplungsmechanismus auch in Verbindungen wie den Eisenarsenid-Supraleitern [206] vorliegt, ist eine entscheidende Frage der gegenwärtigen Forschung an Systemen mit stark korrelierten Elektronen.

Anhang A Aufstellung der Phasen- übergangstemperaturen

Die angegebenen Messfehler werden durch folgende Abschätzungen ermittelt: Für Phasenübergänge erster Ordnung, bei denen die kritische Temperatur durch das Maximum von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ oder der ersten Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bestimmt wird (T_{LI} im A-Typ, T_c und T_{LI} im A/S-Typ, T_c und T_{LI} in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$, T_{LI} in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$), entspricht der Fehler dem halben Abstand zwischen den Messpunkten. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung (T_N im A-Typ, T_N im A/S-Typ, T_c im S-Typ, T_N in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$, T_c und T_N in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$) werden die Fehlergrenzen so abgeschätzt, dass die Gleichheit der Flächen in der Entropiebalance optisch gerade nicht mehr vorliegt. Zur Ermittlung der bei Messungen von χ_{ac} und den Neutronenstreuexperimenten vorliegenden Fehler wird jeweils der halbe Messpunktstand zugrunde gelegt.

A.1 CeCu_2Si_2 des A-Typs

Tabelle A.1: Aus den Messungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen Magnetfeldern $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelte Phasenübergangstemperaturen für CeCu_2Si_2 des A-Typs. T_{LI} entspricht dem Schnittpunkt von $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T^2$ mit $(C - C_{\text{nuk}})/T \propto T$, und T_N wird durch die Entropiebalance bestimmt.

B (T)	T_{LI} (K)	T_N (K)
0	0.405 ± 0.004	0.862 ± 0.005
0.6	0.402 ± 0.004	0.853 ± 0.005
1.0	0.398 ± 0.004	0.841 ± 0.005
2.0	0.384 ± 0.004	0.801 ± 0.005

A.2 CeCu₂Si₂ des A/S-Typs

Tabelle A.2: Aus den Messungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen Magnetfeldern $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelte Phasenübergangstemperaturen für CeCu₂Si₂ des A/S-Typs. Dabei entspricht T_c der Temperatur, bei der $(C - C_{\text{nuk}})/T$ am supraleitenden Übergang maximal ist, und T_{LI} dem Maximum der ersten Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im in Frage kommenden Temperaturbereich. T_N wird durch die Entropiebalance bestimmt.

B (T)	T_c (K)	T_{LI} (K)	T_N (K)
0	0.466 ± 0.005	–	0.686 ± 0.010
0.5	0.366 ± 0.004	–	0.680 ± 0.005
0.7	0.308 ± 0.006	–	0.673 ± 0.008
1.0	0.120 ± 0.005	0.298 ± 0.005	0.662 ± 0.008
2.0	–	0.279 ± 0.005	0.626 ± 0.008

A.3 CeCu₂Si₂ des S-Typs

Tabelle A.3: Aus den Messungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen Magnetfeldern $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelte Übergangstemperaturen in die supraleitende Phase für CeCu₂Si₂ des S-Typs. Dabei wird T_c durch die Entropiebalance am Phasenübergang bestimmt.

B (T)	T_c (K)
0	0.596 ± 0.005
0.5	0.576 ± 0.005
1.0	0.530 ± 0.006
1.5	0.452 ± 0.007

A.4 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$

Tabelle A.4: Aus Messungen der spezifischen Wärme, der Wechselfeldsuszeptibilität und Neutronenstreuexperimenten in verschiedenen Magnetfeldern $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelte Phasenübergangstemperaturen für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$. T_c entspricht zum einen dem Maximum von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im Phasenübergangsbereich, zum anderen der Temperatur, bei der χ_{ac} auf 50% des Werts bei $T \rightarrow 0$ gestiegen ist. T_{LI} ist einerseits als das Maximum der ersten Ableitung von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im in Frage kommenden Temperaturbereich definiert, andererseits entspricht T_{LI} in den Neutronenstremessungen der Temperatur, unterhalb derer $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ konstant ist. T_N wird aus der Entropiebalance am Phasenübergang in $(C - C_{\text{nuk}})/T$ bestimmt.

B (T)	T_c (C/T) (K)	T_c (χ_{ac}) (K)	T_{LI} (C/T) (K)	T_{LI} (n) (K)	T_N (C/T) (K)
0	0.469 ± 0.005	0.500 ± 0.013	–	0.40 ± 0.013	0.738 ± 0.010
0.5	0.388 ± 0.004	0.405 ± 0.013	–	0.35 ± 0.013	0.732 ± 0.010
0.7	0.335 ± 0.003	0.354 ± 0.025	–	0.30 ± 0.025	0.730 ± 0.010
1.0	0.186 ± 0.003	–	0.286 ± 0.010	–	0.725 ± 0.010
2.0	–	–	0.278 ± 0.010	0.25 ± 0.025	0.703 ± 0.015
8.0	–	–	–	–	0.417 ± 0.025

A.5 $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$

Tabelle A.5: Aus Messungen der spezifischen Wärme, der Wechselfeldsuszeptibilität und Neutronenstreuexperimenten in verschiedenen Magnetfeldern $\vec{B} \parallel [1 \bar{1} 0]$ ermittelte Phasenübergangstemperaturen für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$. T_c wird zum einen durch die Entropiebalance am Phasenübergang bestimmt und entspricht zum anderen der Temperatur, bei der χ_{ac} auf 50 % des Werts bei $T \rightarrow 0$ gestiegen ist. T_{LI} entspricht einerseits der Temperatur, bei der $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im Phasenübergangsbereich maximal ist. Andererseits ergibt sich T_{LI} bei $B = 0$ aus den Neutronenstremessungen als die Temperatur, unterhalb derer $\tilde{\omega}_{\text{max}}$ konstant ist. T_N wird durch die Entropiebalance am Phasenübergang in $(C - C_{\text{nuk}})/T$ ermittelt.

B (T)	T_c (C/T) (K)	T_c (χ_{ac}) (K)	T_{LI} (C/T) (K)	T_{LI} (n) (K)	T_N (C/T) (K)
0	0.129 ± 0.005	0.127 ± 0.005	0.783 ± 0.007	0.750 ± 0.025	1.290 ± 0.015
0.3	–	0.10 ± 0.01	–	–	–
0.6	–	0.07 ± 0.01	–	–	–
0.65	–	0.06 ± 0.01	–	–	–
1.0	–	–	0.781 ± 0.004	–	1.278 ± 0.015
2.0	–	–	0.764 ± 0.008	–	1.241 ± 0.015
4.0	–	–	0.693 ± 0.005	–	1.177 ± 0.015
6.0	–	–	0.652 ± 0.004	–	1.039 ± 0.020
8.0	–	–	–	–	0.791 ± 0.025

Anhang B γ_n bei T_c und T_N

Bei der Ermittlung der Fehlergrenzen werden die im Anhang A angegebenen Fehler der jeweiligen kritischen Temperatur zugrunde gelegt.

Tabelle B.1: Koeffizient der spezifischen Wärme im paramagnetischen bzw. normalleitenden Zustand γ_n bei T_c oder T_N in CeCu_2Si_2 des A-, A/S und S-Typs. Im A-Typ wird $\gamma_n(T_N)$ durch Extrapolation der Fits von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im paramagnetischen Zustand gemäß Gleichung 5.4 zu T_N ermittelt. Im A/S-Typ und S-Typ entspricht γ_n der Extrapolation der Fits von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im paramagnetischen bzw. normalleitenden Zustand gemäß Gleichung 5.3 zu T_c und T_N .

B (T)	A-Typ	A/S-Typ		S-Typ
	$\gamma_n(T_N)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_c)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_N)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_c)$ (J/mol K ²)
0	0.873 ± 0.003	0.852 ± 0.002	0.794 ± 0.002	0.762 ± 0.002
0.5	—	0.870 ± 0.002	0.793 ± 0.002	0.767 ± 0.002
0.6	0.878 ± 0.003	—	—	—
0.7	—	0.899 ± 0.005	0.797 ± 0.003	—
1.0	0.884 ± 0.003	0.981 ± 0.009	0.798 ± 0.003	0.778 ± 0.002
1.5	—	—	—	0.798 ± 0.002
2.0	0.909 ± 0.003	—	0.805 ± 0.003	—

Tabelle B.2: Koeffizient der spezifischen Wärme im paramagnetischen Zustand γ_n bei T_c und T_N in $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ mit $x = 0.02$ und $x = 0.1$. Für $x = 0.02$ entspricht γ_n der Extrapolation der Fits von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im paramagnetischen Zustand gemäß Gleichung 5.3 zu T_c und T_N . Für $x = 0.1$ wird γ_n durch Extrapolation der Fits von $(C - C_{\text{nuk}})/T$ im paramagnetischen Zustand gemäß Gleichung 5.4 zu T_c und T_N ermittelt.

B (T)	$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2$		$\text{CeCu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$	
	$\gamma_n(T_c)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_N)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_c)$ (J/mol K ²)	$\gamma_n(T_N)$ (J/mol K ²)
0	0.839 ± 0.005	0.773 ± 0.005	1.81 ± 0.01	0.796 ± 0.002
0.5	0.862 ± 0.005	0.772 ± 0.005	—	—
0.7	0.890 ± 0.005	0.781 ± 0.005	—	—
1.0	0.947 ± 0.005	0.783 ± 0.005	—	0.798 ± 0.002
2.0	—	0.788 ± 0.008	—	0.813 ± 0.005
4.0	—	—	—	0.850 ± 0.006
6.0	—	—	—	0.872 ± 0.008
8.0	—	0.844 ± 0.010	—	0.976 ± 0.010

Literaturverzeichnis

- [1] F. STEGLICH, J. AARTS, C. D. BREDL, W. LIEKE, D. MESCHEDÉ, W. FRANZ und H. SCHÄFER, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [2] K. MIYAKE, S. SCHMITT-RINK und C. M. VARMA, *Phys. Rev. B* **34**, 6554 (1986).
- [3] D. J. SCALAPINO, E. LOH und J. E. HIRSCH, *Phys. Rev. B* **34**, 8190 (1986).
- [4] N. D. MATHUR, F. M. GROSCHÉ, S. R. JULIAN, I. R. WALKER, D. M. FREYE, R. K. W. HASELWIMMER und G. G. LONZARICH, *Nature* **394**, 39 (1998).
- [5] O. STOCKERT, J. ARNDT, A. SCHNEIDEWIND, H. SCHNEIDER, H. JEEVAN, C. GEIBEL, F. STEGLICH und M. LOEWENHAUPT, *Physica B: Condens. Matter* **403**, 973 (2008).
- [6] F. STEGLICH, C. GEIBEL, F. GROSCHÉ, M. LOEWENHAUPT, O. STOCKERT, S. WIRTH und H. YUAN, *Physica B: Condens. Matter* **403**, 968 (2008).
- [7] J. ROSSAT-MIGNOD, L. P. REGNAULT, C. VETTIER, P. BOURGES, P. BURLET, J. BOSSY, J. Y. HENRY und G. LAPERTOT, *Physica C: Superconductivity* **185-189**, 86 (1991).
- [8] P. DAI, H. A. MOOK, S. M. HAYDEN, G. AEPPLI, T. G. PERRING, R. D. HUNT und F. DOGAN, *Science* **284**, 1344 (1999).
- [9] H. F. FONG, P. BOURGES, Y. SIDIS, L. P. REGNAULT, A. IVANOV, G. D. GU, N. KOSHIZUKA und B. KEIMER, *Nature* **398**, 588 (1999).
- [10] Y. SIDIS, S. PAILHÈS, B. KEIMER, P. BOURGES, C. ULRICH und L. P. REGNAULT, *Phys. Status Solidi B* **241**, 1204 (2004).
- [11] F. G. ALIEV, N. B. BRANDT, V. V. MOSHCHALOV und S. M. CHUDINOV, *J. Low Temp. Phys.* **57**, 61 (1984).
- [12] N. GREWE und F. STEGLICH, Heavy Fermions, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **14**, Elsevier Science Publishers, 1991.
- [13] A. C. HEWSON, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, 1993.
- [14] G. R. STEWART, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).

- [15] P. COLEMAN, Local Moment Physics in Heavy Electron Systems, in *American Institute of Physics Conference Series* **629**, 2002.
- [16] H. v. LÖHNESEN, A. ROSCH, M. VOJTA und P. WÖLFLE, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- [17] K. ANDRES, J. E. GRAEBNER und H. R. OTT, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1779 (1975).
- [18] W. LIEKE, U. RAUCHSCHWALBE, C. D. BREDL, F. STEGLICH, J. AARTS und F. R. DE BOER, *J. Appl. Phys.* **53**, 2111 (1982).
- [19] F. POBELL, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer-Verlag, 1996.
- [20] N. ASHCROFT und D. MERMIN, *Solid State Physics*, Thomson Learning, 1976.
- [21] D. PINES und P. NOZIÈRES, *The Theory of Quantum Liquids*, Addison-Wesley, 1995.
- [22] C. ENSS und S. HUNKLINGER, *Low-Temperature Physics*, Springer-Verlag, 2005.
- [23] J. KONDO, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [24] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [25] J. R. SCHRIEFFER und P. A. WOLFF, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [26] A. A. ABRIKOSOV, *Physics* **2**, 5 (1965).
- [27] H. SUHL, *Phys. Rev. A* **138**, 515 (1965).
- [28] N. B. BRANDT und V. V. MOSHCHALOV, *Adv. Phys.* **33**, 373 (1984).
- [29] M. A. RUDERMAN und C. KITTEL, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [30] T. KASUYA, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [31] K. YOSIDA, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [32] M. LAVAGNA, C. LACROIX und M. CYROT, *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 745 (1982).
- [33] S. DONIACH, *Physica B+C* **91**, 231 (1977).
- [34] M. LOEWENHAUPT und K. H. FISCHER, Valence-Fluctuation and Heavy-Fermion 4f Systems, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **16**, Elsevier Science Publishers, 1993.
- [35] J. BINNEY, *The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group*, Oxford University Press, 1995.
- [36] T. VOJTA, *Ann. Phys.* **9**, 403 (2000).
- [37] M. VOJTA, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 2069 (2003).

- [38] T. VOJTA, *Physik in unserer Zeit* **32**, 38 (2001).
- [39] R. B. GRIFFITHS, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1479 (1970).
- [40] S. L. SONDHI, S. M. GIRVIN, J. P. CARINI und D. SHAHAR, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
- [41] A. J. SCHOFIELD, *Contemp. Phys.* **40**, 95 (1999).
- [42] P. NOZIÈRES und A. BLANDIN, *J. Phys. France* **41**, 193 (1980).
- [43] P. SCHLOTTMANN und P. D. SACRAMENTO, *Adv. Phys.* **42**, 641 (1993).
- [44] P. COLEMAN, *Physica B: Condens. Matter* **259-261**, 353 (1999).
- [45] A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 414 (1959).
- [46] A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.* **128**, 1437 (1962).
- [47] N. F. BERK und J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433 (1966).
- [48] S. DONIACH und S. ENGELSBERG, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 750 (1966).
- [49] J. A. HERTZ, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [50] A. J. MILLIS, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
- [51] U. ZÜLICHE und A. J. MILLIS, *Phys. Rev. B* **51**, 8996 (1995).
- [52] R. HLUBINA und T. M. RICE, *Phys. Rev. B* **51**, 9253 (1995).
- [53] A. ROSCH, *Phys. Rev. B* **62**, 4945 (2000).
- [54] T. MORIYA und T. TAKIMOTO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 960 (1995).
- [55] H. v. LÖHNESEN, T. PIETRUS, G. PORTISCH, H. G. SCHLAGER, A. SCHRÖDER, M. SIECK und T. TRAPPMANN, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3262 (1994).
- [56] A. SCHRÖDER, G. AEPPLI, E. BUCHER, R. RAMAZASHVILI und P. COLEMAN, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5623 (1998).
- [57] A. SCHRÖDER, G. AEPPLI, R. COLDEA, M. ADAMS, O. STOCKERT, H. v. LÖHNESEN, E. BUCHER, R. RAMAZASHVILI und P. COLEMAN, *Nature* **407**, 351 (2000).
- [58] O. TROVARELLI, C. GEIBEL, S. MEDERLE, C. LANGHAMMER, F. M. GROSCHE, P. GEGENWART, M. LANG, G. SPARN und F. STEGLICH, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
- [59] P. GEGENWART, J. CUSTERS, C. GEIBEL, K. NEUMAIER, T. TAYAMA, K. TENYA, O. TROVARELLI und F. STEGLICH, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 056402 (2002).

- [60] J. CUSTERS, P. GEGENWART, H. WILHELM, K. NEUMAIER, Y. TOKIWA, O. TROVARELLI, C. GEIBEL, F. STEGLICH, C. PEPIN und P. COLEMAN, *Nature* **424**, 524 (2003).
- [61] Q. SI, Quantum Critical Metals: Beyond the Order Parameter Fluctuations, in *Advances in Solid State Physics* **44**, Springer-Verlag, 2004.
- [62] Q. SI, J. L. SMITH und K. INGERSENT, *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 2331 (1999).
- [63] Q. SI, S. RABELLO, K. INGERSENT und J. L. SMITH, *Nature* **413**, 804 (2001).
- [64] Q. SI, S. RABELLO, K. INGERSENT und J. L. SMITH, *Phys. Rev. B* **68**, 115103 (2003).
- [65] P. GEGENWART, Q. SI und F. STEGLICH, *Nature Phys.* **4**, 186 (2008).
- [66] P. COLEMAN, C. PEPIN, Q. SI und R. RAMAZASHVILI, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R723 (2001).
- [67] S. PASCHEN, T. LÜHMANN, S. WIRTH, P. GEGENWART, O. TROVARELLI, C. GEIBEL, F. STEGLICH, P. COLEMAN und Q. SI, *Nature* **432**, 881 (2004).
- [68] P. COLEMAN und C. PÉPIN, *Physica B: Condens. Matter* **312-313**, 383 (2002).
- [69] C. PÉPIN, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 066402 (2005).
- [70] H. R. OTT, H. RUDIGIER, Z. FISK und J. L. SMITH, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1595 (1983).
- [71] G. R. STEWART, Z. FISK, J. O. WILLIS und J. L. SMITH, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 679 (1984).
- [72] M. SIGRIST und K. UEDA, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [73] W. BUCKEL und R. KLEINER, *Superconductivity*, Wiley-VCH, 2004.
- [74] P. THALMEIER, M. JOURDAN und M. HUTH, *Physik Journal* **1**, 51 (2002).
- [75] J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [76] L. N. COOPER, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [77] P. ANDERSON, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
- [78] M. SIGRIST, Unkonventionelle Supraleitung, Vorlesungsskript ETH Zürich, 2005.
- [79] T. MORIYA und K. UEDA, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299 (2003).
- [80] W. BALTENSPERGER und S. STRÄSSLER, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1**, 20 (1962).
- [81] K. MACHIDA und M. KATO, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1986 (1987).

- [82] M. KATO und K. MACHIDA, *Phys. Rev. B* **37**, 1510 (1988).
- [83] T. TAKIMOTO und T. MORIYA, *Phys. Rev. B* **66**, 134516 (2002).
- [84] G. AEPPLI, D. BISHOP, C. BROHOLM, E. BUCHER, K. SIEMENSMEYER, M. STEINER und N. STÜSSER, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 676 (1989).
- [85] N. METOKI, Y. HAGA, Y. KOIKE und Y. ONUKI, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5417 (1998).
- [86] M. JOURDAN, M. HUTH und H. ADRIAN, *Nature* **398**, 47 (1999).
- [87] N. K. SATO, N. ASO, K. MIYAKE, R. SHIINA, P. THALMEIER, G. VARELOGIANNIS, C. GEIBEL, F. STEGLICH, P. FULDE und T. KOMATSUBARA, *Nature* **410**, 340 (2001).
- [88] P. MCHALE und P. MONTHOUX, *Phys. Rev. B* **67**, 214512 (2003).
- [89] A. HIESS, N. BERNHOEFT, N. METOKI, G. H. LANDER, B. ROESSLI, N. K. SATO, N. ASO, Y. HAGA, Y. KOIKE, T. KOMATSUBARA und Y. ONUKI, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R437 (2006).
- [90] A. TARI, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*, Imperial College Press, 2003.
- [91] E. S. R. GOPAL, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press, 1966.
- [92] W. FRANZ, A. GRIESSEL, F. STEGLICH und D. WOHLLEBEN, *Z. Phys. B Condens. Matter* **31**, 7 (1978).
- [93] K. MAKI, *Phys. Rev.* **139**, A702 (1965).
- [94] R. J. TRAINOR, M. B. BRODSKY und H. V. CULBERT, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1019 (1975).
- [95] K. IKEDA, S. DHAR, M. YOSHIKAWA und K. GSCHNEIDNER JR., *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 292 (1991).
- [96] A. UMARJI, C. GODART, L. GUPTA und R. VIJAYARAGHAVAN, *Pramana* **27**, 321 (1986).
- [97] A. DE VISSER, J. J. M. FRANSE, A. MENOVSKY und T. T. M. PALSTRA, *Physica B: Condens. Matter* **127**, 442 (1984).
- [98] G. AEPPLI, E. BUCHER, A. GOLDMAN, G. SHIRANE, C. BROHOLM und J. KJEMS, *J. Magn. Magn. Mater.* **76-77**, 385 (1988).
- [99] W. SCHOTTKY, *Phys. Z.* **23**, 448 (1922).
- [100] G. SCHATZ und A. WEIDINGER, *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendungen*, Vieweg+Teubner Verlag, 1997.

- [101] H. WILHELM, T. LÜHMANN, T. RUS und F. STEGLICH, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2700 (2004).
- [102] N. E. PHILLIPS, *Phys. Rev.* **114**, 676 (1959).
- [103] E. FAULHABER, *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ mittels Neutronenstreuung*, Cuvillier Verlag, 2008.
- [104] S. W. LOVESEY, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Band 1 und 2, Oxford University Press, 1984.
- [105] G. L. SQUIRES, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- [106] K. SKÖLD und D. PRICE, Neutron Scattering, Part A, in *Methods of Experimental Physics* **23**, Academic Press, 1987.
- [107] K. SKÖLD und D. PRICE, Neutron Scattering, Part C, in *Methods of Experimental Physics* **23**, Academic Press, 1987.
- [108] G. SPARN, L. DONNEVERT, P. HELLMANN, R. HORN, F. LAUBE, A. LINK, S. THOMAS, P. GEGENWART, B. BUSCHINGER, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 431 (1998).
- [109] E. A. GOREMYCHKIN und R. OSBORN, *Phys. Rev. B* **47**, 14280 (1993).
- [110] R. MODLER, M. LANG, C. GEIBEL, C. SCHANK, R. MÜLLER-REISENER, P. HELLMANN, A. LINK, G. SPARN, W. ASSMUS und F. STEGLICH, *Physica B: Condens. Matter* **206-207**, 586 (1995).
- [111] F. STEGLICH, P. GEGENWART, C. GEIBEL, R. HELFRICH, P. HELLMANN, M. LANG, A. LINK, R. MODLER, G. SPARN, N. BÜTTGEN und A. LOIDL, *Physica B: Condens. Matter* **223-224**, 1 (1996).
- [112] P. GEGENWART, C. LANGHAMMER, C. GEIBEL, R. HELFRICH, M. LANG, G. SPARN, F. STEGLICH, R. HORN, L. DONNEVERT, A. LINK und W. ASSMUS, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1501 (1998).
- [113] T. LEISEGANG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [114] U. RAUCHSCHWALBE, W. LIEKE, C. D. BREDL, F. STEGLICH, J. AARTS, K. M. MARTINI und A. C. MOTA, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1448 (1982).
- [115] G. BRULS, B. WOLF, D. FINSTERBUSCH, P. THALMEIER, I. KOUROUDIS, W. SUN, W. ASSMUS, B. LÜTHI, M. LANG, K. GLOOS, F. STEGLICH und R. MODLER, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1754 (1994).
- [116] E. FAULHABER, O. STOCKERT, H. JEEVAN, K. PROKES, M. DEPPE, C. GEIBEL, F. STEGLICH und M. LOEWENHAUPT, *Physica B: Condens. Matter* **359-361**, 357 (2005).

- [117] P. THALMEIER, G. ZWICKNAGL, O. STOCKERT, G. SPARN und F. STEGLICH, Superconductivity in Heavy Fermion Compounds, in *Frontiers in Superconducting Materials*, Springer-Verlag, 2004.
- [118] O. STOCKERT, E. FAULHABER, G. ZWICKNAGL, N. STÜSSER, H. S. JEEVAN, M. DEPPE, R. BORTH, R. KÜCHLER, M. LOEWENHAUPT, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 136401 (2004).
- [119] G. ZWICKNAGL und U. PULST, *Physica B: Condens. Matter* **186-188**, 895 (1993).
- [120] Y. J. UEMURA, W. J. KOSSLER, X. H. YU, H. E. SCHONE, J. R. KEMPTON, C. E. STRONACH, S. BARTH, F. N. GYGAX, B. HITTI, A. SCHENCK, C. BAINES, W. F. LANKFORD, Y. ONUKI und T. KOMATSUBARA, *Phys. Rev. B* **39**, 4726 (1989).
- [121] O. STOCKERT, E. FAULHABER, K. SCHMALZL, W. SCHMIDT, H. S. JEEVAN, M. DEPPE, C. GEIBEL, T. CICHOREK, T. NAKANISHI, M. LOEWENHAUPT und F. STEGLICH, *J. Phys.: Conf. Ser.* **51**, 211 (2006).
- [122] P. GEGENWART, M. LOHMANN, M. LANG, R. HELFRICH, C. LANGHAMMER, M. KÖPPEN, C. GEIBEL, F. STEGLICH und W. ASSMUS, *Physica B: Condens. Matter* **230-232**, 572 (1997).
- [123] O. STOCKERT, M. NICKLAS, P. THALMEIER, P. GEGENWART und F. STEGLICH, Magnetism and Quantum Criticality in Heavy-Fermion Compounds: Interplay with Superconductivity, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, 2007.
- [124] R. FEYERHERM, A. AMATO, C. GEIBEL, F. N. GYGAX, P. HELLMANN, R. H. HEFFNER, D. E. MACLAUGHLIN, R. MÜLLER-REISNER, G. J. NIEUWENHUYTS, A. SCHENCK und F. STEGLICH, *Phys. Rev. B* **56**, 699 (1997).
- [125] O. STOCKERT, D. ANDREICA, A. AMATO, H. JEEVAN, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Physica B: Condens. Matter* **374-375**, 167 (2006).
- [126] O. STOCKERT, J. ARNDT, E. FAULHABER, C. GEIBEL, H. S. JEEVAN, S. KIRCHNER, M. LOEWENHAUPT, K. SCHMALZL, W. SCHMIDT, Q. SI und F. STEGLICH, *eingereicht bei Nature Phys.* (2009).
- [127] U. RAUCHSCHWALBE, F. STEGLICH, A. DE VISSER und J. J. M. FRANSE, *J. Magn. Magn. Mater.* **63-64**, 347 (1987).
- [128] C. GEIBEL, *Physikalische Blätter* **53**, 689 (1997).
- [129] M. DEPPE, *Einkristallzüchtung und Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des Schwere-Fermionen-Systems $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$* , Shaker Verlag, 2004.

-
- [130] A. KRIMMEL, A. LOIDL, H. SCHÖBER und P. C. CANFIELD, *Phys. Rev. B* **55**, 6416 (1997).
- [131] Y. KAWASAKI, K. ISHIDA, K. OGINATA, K. TABUCHI, K. KASHIMA, Y. KITAO-KA, O. TROVARELLI, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Phys. Rev. B* **66**, 224502 (2002).
- [132] S.-C. ZHANG, *Science* **275**, 1089 (1997).
- [133] Y. KITAO-KA, K. ISHIDA, Y. KAWASAKI, O. TROVARELLI, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L79 (2001).
- [134] A. AMATO, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [135] P. GEGENWART, *Supraleitung und Magnetismus in Schwere-Fermionen-Systemen sowie anomaler Peak-Effekt in Supraleitern mit erhöhter Spinsuszeptibilität*, Shaker Verlag, 1998.
- [136] H. S. JEEVAN, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [137] K. ISHIDA, Y. KAWASAKI, K. TABUCHI, K. KASHIMA, Y. KITAO-KA, K. ASAYAMA, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5353 (1999).
- [138] K. D. SCHOTTE und U. SCHOTTE, *Phys. Lett. A* **55**, 38 (1975).
- [139] H. U. DESGRANGES und K. D. SCHOTTE, *Phys. Lett. A* **91**, 240 (1982).
- [140] E. LENGYEL, *Antiferromagnetism and Superconductivity in Ce-based Heavy-Fermion Systems*, Cuvillier Verlag, 2008.
- [141] S. HORN, E. HOLLAND-MORITZ, M. LOEWENHAUPT, F. STEGLICH, H. SCHEUER, A. BENOIT und J. FLOUQUET, *Phys. Rev. B* **23**, 3171 (1981).
- [142] R. A. FERRELL, *Ann. Phys.* **505**, 267 (1993).
- [143] G. E. VOLOVİK, *JETP Lett.* **58**, 469 (1993).
- [144] M. ICHIOKA, A. HASEGAWA und K. MACHIDA, *Phys. Rev. B* **59**, 184 (1999).
- [145] Y. WANG, J. YAN, L. SHAN, H.-H. WEN, Y. TANABE, T. ADACHI und Y. KOIKE, *Phys. Rev. B* **76**, 064512 (2007).
- [146] F. STEGLICH, C. D. BREDL, W. LIEKE, U. RAUCHSCHWALBE und G. SPARN, *Physica B: Condens. Matter* **126**, 82 (1984).
- [147] J. ARNDT, O. STOCKERT, E. FAULHABER, P. FLOUQUET, H. S. JEEVAN, G. GEIBEL, M. LOEWENHAUPT und F. STEGLICH, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012009 (2010), im Druck.
- [148] C. BREDL, H. SPILLE, U. RAUCHSCHWALBE, W. LIEKE, F. STEGLICH, G. CORDIER, W. ASSMUS, M. HERRMANN und J. AARTS, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 373 (1983).

-
- [149] R. A. FISHER, S. KIM, B. F. WOODFIELD, N. E. PHILLIPS, L. TAILLEFER, K. HASSELBACH, J. FLOUQUET, A. L. GIORGI und J. L. SMITH, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1411 (1989).
- [150] F. STEGLICH, J. ARNDT, S. FRIEDEMANN, C. KRELLNER, Y. TOKIWA, T. WESTERKAMP, M. BRANDO, P. GEGENWART, C. GEIBEL, S. WIRTH und O. STOCKERT, *J. Phys.: Condens. Matter*, im Druck.
- [151] F. OHKAWA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2267 (1987).
- [152] K. MAKI und H. WON, *J. Phys. I (Fr.)* **6**, 2317 (1996).
- [153] Y. DE WILDE, J. HEIL, A. G. M. JANSEN, P. WYDER, R. DELTOUR, W. ASSMUS, A. MENOVSKY, W. SUN und L. TAILLEFER, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2278 (1994).
- [154] K. FUJIWARA, Y. HATA, K. KOBAYASHI, K. MIYOSHI, J. TAKEUCHI, Y. SHI-MAOKA, H. KOTEGAWA, T. C. KOBAYASHI, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 123711 (2008).
- [155] B. MÜHLSCHLEGEL, *Z. Phys. A Hadrons and Nuclei* **155**, 313 (1959).
- [156] M. LAVAGNA und C. PÉPIN, *Phys. Rev. B* **62**, 6450 (2000).
- [157] S. RAYMOND, L. P. REGNAULT, J. FLOUQUET, A. WILDES und P. LEJAY, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8303 (2001).
- [158] H. KADOWAKI, M. SATO und S. KAWARAZAKI, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097204 (2004).
- [159] H. KADOWAKI, Y. TABATA, M. SATO, N. ASO, S. RAYMOND und S. KAWARAZAKI, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016401 (2006).
- [160] Y. KURAMOTO, *Solid State Commun.* **63**, 467 (1987).
- [161] W. KNAFO, S. RAYMOND, P. LEJAY und J. FLOUQUET, *Nature Phys.* **5**, 753 (2009).
- [162] C. R. WIEBE, J. A. JANIK, G. J. MACDOUGALL, G. M. LUKE, J. D. GARRETT, H. D. ZHOU, Y.-J. JO, L. BALICAS, Y. QIU, J. R. D. COPLEY, Z. YAMANI und W. J. L. BUYERS, *Nature Phys.* **3**, 96 (2007).
- [163] E. FAWCETT, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 209 (1988).
- [164] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, 13., korrigierte Auflage, 2002.
- [165] C. STOCK, C. BROHOLM, J. HUDIS, H. J. KANG und C. PETROVIC, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087001 (2008).
- [166] D. A. WOLLMAN, D. J. VAN HARLINGEN, J. GIAPINTZAKIS und D. M. GINSBERG, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 797 (1995).

- [167] P. MCHALE, P. FULDE und P. THALMEIER, *Phys. Rev. B* **70**, 014513 (2004).
- [168] I. EREMIN, G. ZWICKNAGL, P. THALMEIER und P. FULDE, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187001 (2008).
- [169] S. PAILHÈS, Y. SIDIS, P. BOURGES, V. HINKOV, A. IVANOV, C. ULRICH, L. P. REGNAULT und B. KEIMER, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167001 (2004).
- [170] J. M. TRANQUADA, H. WOO, T. G. PERRING, H. GOKA, G. D. GU, G. XU, M. FUJITA und K. YAMADA, *Nature* **429**, 534 (2004).
- [171] J. PANARIN, S. RAYMOND, G. LAPERTOT und J. FLOUQUET, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113706 (2009).
- [172] E. BLACKBURN, A. HIESS, N. BERNHOEFT und G. H. LANDER, *Phys. Rev. B* **74**, 024406 (2006).
- [173] J. CHANG, I. EREMIN, P. THALMEIER und P. FULDE, *Phys. Rev. B* **75**, 024503 (2007).
- [174] A. V. CHUBUKOV und L. P. GOR'KOV, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147004 (2008).
- [175] O. TROVARELLI, M. WEIDEN, R. MÜLLER-REISENER, M. GÓMEZ-BERISSO, P. GEGENWART, M. DEPPE, C. GEIBEL, J. G. SERENI und F. STEGLICH, *Phys. Rev. B* **56**, 678 (1997).
- [176] J. ARNDT, O. STOCKERT, R. BORTH, E. FAULHABER, K. SCHMALZL, A. SCHNEIDEWIND, H. S. JEEVAN, C. GEIBEL, M. LOEWENHAUPT und F. STEGLICH, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042008 (2009).
- [177] N. OESCHLER, M. DEPPE, E. LENGYEL, R. BORTH, P. GEGENWART, G. SPARN, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Phys. Rev. B* **71**, 094409 (2005).
- [178] C. LANGHAMMER, *Kalorimetrische Untersuchungen zu Magnetismus, Supraleitung & Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Effekten in Systemen mit starken Elektronenkorrelationen*, Cuvillier Verlag, 2000.
- [179] E. BAUER, G. HILSCHER, H. MICHOR, C. PAUL, E. W. SCHEIDT, A. GRIBANOV, Y. SEROPEGIN, H. NOËL, M. SIGRIST und P. ROGL, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 027003 (2004).
- [180] N. METOKI, K. KANEKO, T. D. MATSUDA, A. GALATANU, T. TAKEUCHI, T. HASHIMOTO, T. UEDA, R. SETTAI, Y. ONUKI und N. BERNHOEFT, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, L207 (2004).
- [181] A. AMATO, E. BAUER und C. BAINES, *Phys. Rev. B* **71**, 092501 (2005).
- [182] G. MOTOYAMA, S. YAMAMOTO, Y. ODA, K.-I. UEDA und T. KOHARA, *Physica B: Condens. Matter* **359-361**, 187 (2005).

- [183] R. KHASANOV, M. BENDELE, A. AMATO, P. BABKEVICH, A. T. BOOTHROYD, A. CERVELLINO, K. CONDER, S. N. GVASALIYA, H. KELLER, H.-H. KLAUSS, H. LUETKENS, V. POMJAKUSHIN, E. POMJAKUSHINA und B. ROESSLI, *Phys. Rev. B* **80**, 140511 (2009).
- [184] C. KITTEL, S. FAHY und S. G. LOUIE, *Phys. Rev. B* **37**, 642 (1988).
- [185] A. F. KHODER und M. COUACH, Early theories of χ' and χ'' of superconductors: The controversial aspects, in *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, Plenum Press, 1991.
- [186] K. KANEKO, N. METOKI, N. BERNHOEFT, T. D. MATSUDA, Y. HAGA, T. YASUDA, T. TAKEUCHI, R. SETTAI und Y. ONUKI, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75S**, 177 (2006).
- [187] F. STEGLICH, P. GEGENWART, C. GEIBEL, P. HINZE, M. LANG, C. LANGHAMMER, G. SPARN, T. TAYAMA, O. TROVARELLI, N. K. SATO, T. DAHM und G. VARELOGIANNIS, Superconductivity and Magnetism in Heavy-Fermions, in *More is Different*, Princeton University Press, 2001.
- [188] T. CHATTOPADHYAY, P. J. BROWN, P. THALMEIER und H. G. v. SCHNERING, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 372 (1986).
- [189] H. EISAKI, H. TAKAGI, R. J. CAVA, B. BATLOGG, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK, K. MIZUHASHI, J. O. LEE und S. UCHIDA, *Phys. Rev. B* **50**, 647 (1994).
- [190] T. E. GRIGEREIT, J. W. LYNN, Q. HUANG, A. SANTORO, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI und W. F. PECK, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2756 (1994).
- [191] J. W. LYNN, Q. HUANG, A. SANTORO, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI und W. F. PECK, *Phys. Rev. B* **53**, 802 (1996).
- [192] C. STASSIS und A. GOLDMAN, *J. Alloys Compounds* **250**, 603 (1997).
- [193] C. BROHOLM, J. K. KJEMS, W. J. L. BUYERS, P. MATTHEWS, T. T. M. PALSTRA, A. A. MENOVSKY und J. A. MYDOSH, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1467 (1987).
- [194] T. RUS, H. WILHELM, O. STOCKERT, T. LÜHMANN, N. CAROCA-CANALES, J. SERENI, C. GEIBEL und F. STEGLICH, *Physica B: Condens. Matter* **359-361**, 62 (2005).
- [195] L. DOBROSAVLJEVIC-GRUJIC und P. MIRANOVIC, *Physica C: Superconductivity* **397**, 117 (2003).
- [196] B. LÜTHI, M. HERRMANN, W. ASSMUS, H. SCHMIDT, H. RIETSCHEL, H. WÜHL, U. GOTTWICK, G. SPARN und F. STEGLICH, *Z. Phys. B Condens. Matter* **60**, 387 (1985).
- [197] K. MAKI, P. THALMEIER und H. WON, *Phys. Rev. B* **65**, 140502 (2002).

-
- [198] A. BRÜCKL, K. NEUMAIER, D. EINZEL, K. ANDRES, S. FLASCHIN, G. M. KALVIUS, G. NAKAMOTO und T. TAKABATAKE, *J. Low Temp. Phys.* **115**, 291 (1999).
- [199] F. STEGLICH, B. BUSCHINGER, P. GEGENWART, C. GEIBEL, R. HELFRICH, P. HELLMANN, M. LANG, A. LINK, R. MODLER, D. JACCARD und P. LINK, Superconductivity and Antiferromagnetism in Heavy-Fermion Metals: Coexistence and Competition, in *Proceedings of the International Conference on Physical Phenomena at High Magnetic Fields II*, World Scientific, 1996.
- [200] K. MAKI und M. T. BEAL-MONOD, *Phys. Lett. A* **208**, 365 (1995).
- [201] A. P. SCHNYDER, C. MUDRY und D. MANSKE, *Phys. Rev. B* **75**, 174525 (2007).
- [202] K. KUROKI und H. AOKI, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1533 (1998).
- [203] A. V. CHUBUKOV, I. EREMIN und M. M. KORSHUNOV, *Phys. Rev. B* **79**, 220501 (2009).
- [204] D. A. WOLLMAN, D. J. VAN HARLINGEN, W. C. LEE, D. M. GINSBERG und A. J. LEGGETT, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993).
- [205] C. C. TSUEI und J. R. KIRTLEY, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [206] J.-H. CHU, J. G. ANALYTIS, C. KUCHARCZYK und I. R. FISHER, *Phys. Rev. B* **79**, 014506 (2009).

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler Menschen, bei denen ich mich nun bedanken möchte.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Frank Steglich und Prof. Dr. Michael Loewenhaupt, die mir die Chance einräumten, die Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik der TU Dresden durchzuführen, für ihr Interesse an meinen Ergebnissen sowie die Übernahme der Gutachten.

Gar nicht genug danken kann ich meinem Betreuer Dr. Oliver Stockert, der treibenden Kraft hinter meiner Doktorarbeit. Von seinem enormen Wissen und seiner Erfahrung, insbesondere bei der Durchführung der Neutronenstreuexperimente, habe ich außerordentlich profitiert.

Robert Borths Hilfe bei der Konstruktion des Probenhalters für die spezifische Wärme war unverzichtbar. Dafür und für die nette Zusammenarbeit in unserem Labor danke ich ihm sehr. Ein Dank geht auch an die Werkstatt für die Fertigung des Probenhalters. Bei Dr. Thomas Lühmann bedanke ich mich für die verlässliche und schnelle Lösung von Problemen mit dem Messprogramm für die Wärmekapazität sowie für seine Bereitschaft, Änderungen daran nach unseren Wünschen vorzunehmen.

Dr. Enrico Faulhaber vom Institut für Festkörperphysik der TU Dresden sei gedankt für seine Vorarbeiten zu CeCu_2Si_2 und der Hilfe bei den zeitaufwändigen Neutronenspinpolarisationsmessungen. Außerdem verdanke ich ihm den Aufbau, den ich für Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität verwendet habe.

Bei der Durchführung von Neutronenstreuexperimenten bedarf es der Unterstützung der Instrumentverantwortlichen, oft auch weit außerhalb regulärer Arbeitszeiten. Mein Dank dafür gilt Dr. Karin Schmalzl und Dr. Wolfgang Schmidt vom IN12 sowie Dr. Peter Fouquet vom IN11 am Institut Laue-Langevin in Grenoble, außerdem Dr. Astrid Schneidewind und Dr. Peter Link vom PANDA am Forschungsreaktor München II in Garching. Durch unsere aufwendigen Experimentbedingungen waren wir oft auf die Hilfe der Verantwortlichen für die Probenumgebung angewiesen. Stellvertretend bedanke ich mich bei Jean-Louis Ragazzoni vom ILL und bei Dirk Etzdorf vom FRM-II. Für Diskussionen und Anregungen während der Messreisen danke ich neben den schon genannten Instrumentverantwortlichen auch Dr. Arno Hiess und Dr. Michael Marek Koza vom ILL.

Bei Dr. Stefan Kirchner vom Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme bedanke ich mich für die Kooperation bei der theoretischen Untermauerung unserer Ergebnisse zu CeCu_2Si_2 des S-Typs.

Alle vorgestellten Ergebnisse konnten erst erzielt werden, seit große CeCu_2Si_2 -

Einkristalle mit verlässlichen Eigenschaften existieren. Dafür danke ich den Kristallzüchtern um Dr. Christoph Geibel sehr, vor allem Hirale Jeevan, der die Züchtung aller in dieser Arbeit verwendeten Kristalle durchgeführt hat.

Ein großes Dankeschön gilt allen mit der Arbeitsgruppe Steglich verbundenen Mitarbeitern des MPI CPfS für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft. Herausheben möchte ich meine Bürokollegen Stefanie Hartmann, Alexander Herzog, Dr. Rajib Sarkar und Dr. Ulrike Stockert sowie ganz besonders Monica Macovei.

Dank für alles meiner Familie, meinen Freunden und meinem Lebensgefährten Oliver Tschentscher.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Frank Steglich und Herrn Dr. Oliver Stockert in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Michael Loewenhaupt von der Technischen Universität Dresden angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden an.